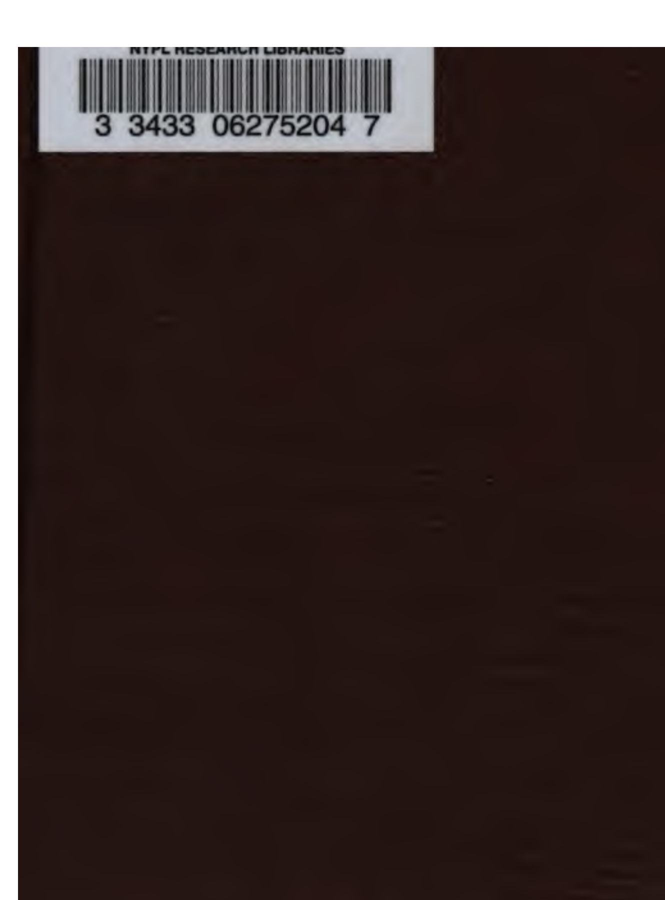


PA1/1
Annale

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

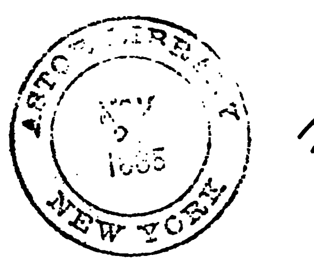
MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME V.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1885


NEW YORK

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA DURÉE DE LA VIE CHEZ LES GERMES DES MICROBES;

PAR M. E. DUCLAUX,

Professeur à l'Institut agronomique.

On sait le rôle important que joue, dans le procès vital des microbes, leur passage à l'état de germes ou de spores. Chez certaines espèces, par exemple chez les mucédinées, ce passage est une nécessité physiologique; la plante ne semble pas pouvoir vivre sans fructifier. Ailleurs, dans le monde des bacillus et des vibrions, le dédoublement de l'adulte par scissiparité suffit à assurer pendant plusieurs générations successives la durée de l'espèce, mais il arrive toujours un moment où la spore apparaît. C'est, de préférence, lorsque les conditions physiologiques de nutrition ou de température deviennent défectueuses autour du microbe, soit qu'on les ait volontairement ou involontairement faites telles, soit qu'elles résultent des transformations défavorables que tout être vivant amène nécessairement dans le milieu où il vit. Il semble que la forme sporique soit la forme vivace du microbe, celle qui lui permet de traverser les périodes difficiles. Toujours est-il que le germe résiste mieux que l'adulte aux actions extérieures, à l'influence du temps, de la lumière, de la chaleur, de l'oxygène, des antiseptiques. En moyenne, les

espèces les moins vivaces sont les espèces sans spores, ou du moins, comme rien ne nous prouve encore qu'il y en ait de pareilles, celles chez lesquelles l'apparition des spores est rare, difficile, subordonnée à des conditions encore mal connues, et qui ne se multiplient d'ordinaire qu'à l'état d'adultes, par voie de gemmation comme les levures, ou de scissiparité comme les micrococcus.

Jusqu'où peut aller la persistance de la vitalité dans les germes? C'est là une question dont la solution est moins facile qu'elle le paraît au premier abord. On pourrait croire qu'il suffit d'ensemencer dans un milieu convenable les germes à étudier et d'examiner ce qu'ils deviennent. Cette méthode peut en effet réussir quelquefois, mais elle n'est pas sûre. Si les germes en expérience sont vieux et ne se développent qu'après un retard plus ou moins long, on est exposé, dans l'intervalle, à voir le liquide nourricier envahi par une espèce différente, masquant ou arrêtant le rajeunissement de celle qu'on veut étudier, ou par des germes jeunes de la même espèce, venus de l'air ou d'ailleurs, et qu'on est exposé à confondre avec ceux qu'on a semés. Il faut donc opérer sur des espèces pures, et faire l'ensemencement dans des conditions qui protègent contre l'invasion des germes étrangers. Cela même ne suffit pas. On sait maintenant, par de nombreux exemples, que les conditions de rajeunissement d'un germe sont plus étroites que celles du maintien de la vie dans l'adulte de la même espèce et qu'on est toujours exposé à voir un germe se refuser à toute évolution et à le croire mort, lorsqu'il aurait suffi, pour le faire se développer en vingt-quatre heures, de changer un tant soit peu la réaction, la composition ou la température du milieu où on l'a implanté.

Je ne cite ici que les deux causes d'erreur les plus importantes. Leur méconnaissance suffit à infirmer la plupart des résultats enregistrés jusqu'ici par la science dans cet ordre de faits. Je ne connais guère que deux expériences

ne laissant aucune place au doute, parmi celles qui ont conclu à une persistance un peu longue de la vie dans les germes de microbes. La première est celle où M. Pasteur a su retrouver des bactéridies vivantes dans la terre d'une fosse, douze ans après l'enfouissement de l'animal charbonneux. La seconde est celle où ce même savant a prouvé que de la levure de brasserie, séchée et mélangée à du plâtre, supporte près de dix mois et demi de conservation à l'air.

Encore, de ces deux expériences, la première peut-elle recevoir une interprétation, qui, tout en laissant intacte sa grande signification pratique, lui enlève toute valeur théorique au point de vue qui nous préoccupe ici. Rien ne prouve que les germes que M. Pasteur a retrouvés vivants après douze ans fussent ceux-là mêmes qui avaient été enfouis avec l'animal charbonneux. Il est au contraire probable que dans cette fosse, saturée de matière organique, il s'était fait, chaque année, de nouveaux rajeunissements et de nouvelles cultures, de sorte que l'expérience n'affirme que la persistance de la vie après un aussi long temps, sans pouvoir rien dire sur le mécanisme de sa conservation.

Reste l'expérience sur la levure. Mais là aussi il y a à se demander si l'emploi du plâtre n'en a pas un peu faussé la signification. La levure soumise à une dessiccation lente, précisément sur des diaphragmes de plâtre, donne des spores, ou du moins ce que depuis Reess on appelle de ce nom. Je ne crois pas, d'après quelques expériences, que la persistance de la vie chez ces spores soit beaucoup plus grande que chez les globules de levure. Je la croirais plutôt plus faible, dans les conditions où s'est placé M. Pasteur. Quoi qu'il en soit, du reste, l'expérience n'est probante que pour ces conditions, très étroites, très rarement réalisées; et il ne faudrait pas en conclure, par exemple, que la levure d'une vendange est incapable de faire fermenter la vendange de l'année suivante.

C'est qu'en général la durée de la vie, chez un microbe, est fonction de son mode de conservation. Elle sera très différente suivant que ce microbe sera exposé au froid ou à la chaleur, à l'air ou dans un vase clos, au soleil ou à l'ombre, à sec ou dans un liquide, dans un milieu neutre, acide, ou alcalin. J'indique ici seulement les principales conditions qui interviennent. Cela suffit à montrer combien elles sont nombreuses et combien il serait utile de chercher à séparer leurs actions. J'ai disposé de nombreux essais pour cette étude, et l'on trouvera à la fin de ce travail mes premiers résultats. Mais, bien que mes plus anciennes réserves datent déjà de huit ans et que je les aie soumises à des actions très variées, le nombre de celles d'où j'ai vu disparaître la vie est encore très restreint, tant est grande d'ordinaire la vitalité des germes, et quelques-uns des résultats ci-dessous prouvent que je suis encore loin du terme où l'action des moyens physiologiques que j'ai mis en œuvre entraînera la stérilité de mes ensemencements.

Dans ces circonstances, et pour aller plus vite, j'ai essayé d'une autre voie, en utilisant une partie des ballons ayant servi en 1860 et 1861 aux expériences de M. Pasteur sur les générations spontanées. Ces ballons, dont M. Pasteur m'a autorisé à me servir avec sa bienveillance ordinaire, avaient été ensemencés de façons très diverses, relatées sur leur étiquette. Ceux qui s'étaient troublés à l'étuve, et qui seuls avaient de l'intérêt pour moi, en avaient été retirés aussitôt et étaient restés abandonnés depuis sur une étagère du laboratoire. D'ordinaire, ils ne renfermaient chacun qu'une espèce unique, ayant ou non pris l'état de germes, conservée dans un liquide qu'elle avait plus ou moins transformé, en présence d'une atmosphère dont l'oxygène était plus ou moins et le plus souvent tout à fait absent. Les germes s'étaient immobilisés dès l'origine sous leur forme actuelle. Le liquide, trouble au moment où les

microbes l'avaient envahi, s'était éclairci après la sortie de l'étuve, en laissant déposer les éléments vivants qu'il tenait en suspension, et était resté limpide depuis. Il était du reste tellement impropre à faire revivre et à alimenter de nouvelles générations de l'être dont il renfermait la semence, qu'il restait absolument stérile à l'étuve, alors même qu'on l'y ramenait après l'avoir ouvert et avoir assuré la facile pénétration de l'air dans son intérieur. Les millions de germes qu'il renfermait y restaient inertes, tout en conservant parfois la propriété de se développer dans un liquide nouveau. On pouvait donc être assuré que la vie que l'on constatait chez eux ne résultait pas d'une transmission héréditaire par une série de générations, mais était la vie même des germes originaires.

Ces germes, stériles dans leur milieu de conservation, étaient ensemencés, avec les précautions nécessaires, dans des milieux divers, assez nombreux et assez variés pour éliminer les chances d'erreur provenant de la non-convenance du liquide de culture pour l'évolution du microbe ensemencé. En général, on choisissait des liquides analogues ou identiques à celui du ballon de semence. Lorsque ce ballon avait reçu plusieurs germes, lorsqu'il avait, par exemple, été fécondé par l'introduction, dans son intérieur, d'un certain volume d'air ou d'une bourre chargée des poussières de l'air, c'était celui des germes apportés que favorisait le plus la nature du liquide qui s'était développé le plus activement, qui avait quelquefois envahi seul le liquide, en écrasant les autres, et c'était en lui offrant un liquide tout pareil qu'on avait le plus de chances de le voir se réveiller après un aussi long sommeil.

Dans les cas incertains, je me suis bien trouvé de l'emploi d'une infusion neutre de navets légèrement sucrée, où il y a de tout, des matières salines et albuminoïdes, du mucilage végétal et des hydrates de carbone. J'ai presque toujours employé ce liquide concurremment

avec les autres, et en fait c'est avec lui que se sont produits les neuf dixièmes de mes rajeunissements. J'estime donc, de ce côté du moins, avoir éloigné toute incertitude. Les semences qui refusaient de se revivifier dans les milieux variés et très nutritifs que je leur offrais étaient bien mortes.

Mais, et c'est en ceci que ce procédé expérimental est très inférieur à celui qui consiste à soumettre à diverses influences des espèces bien déterminées pour savoir au bout de combien de temps elles meurent, mes expériences négatives n'avaient guère de signification et de valeur qu'au point de vue de la statistique. Lorsque je trouvais une espèce que je ne pouvais revivifier, je ne savais ce qu'elle était, aérobie ou anaérobie, ferment des matières albuminoïdes ou hydrocarbonées. L'inspection microscopique permet, il est vrai, de distinguer les mucédinées, mais elle ne va pas au delà de l'indication du genre, et, sauf un petit nombre de cas où il y a eu commencement de fructification, elle ne donne sur l'espèce que des renseignements tout à fait incertains. Elle reste tout à fait muette dans le monde des bacillus et des vibrions. Dans quelques cas très rares, la nature des transformations produites dans le liquide d'origine m'a donné quelques renseignements sur la nature de l'être entré en action. Dans d'autres cas, heureusement plus nombreux, comme par exemple à propos des levures, toute indécision disparaissait, et ces résultats ont pu être sûrement rapportés à une espèce distincte.

Lorsque j'ai au contraire rencontré des microbes capables de se revivifier après plusieurs années, je les ai étudiés d'assez près, et les ai décrits avec assez de détails pour qu'on puisse les reconnaître à nouveau. Il y avait à cela un intérêt majeur. Je montrerai bientôt que les germes qui résistent le mieux à l'action du temps sont aussi, en moyenne, les plus résistants vis-à-vis d'autres influences,

les plus vivaces par conséquent, ceux qui jouent le rôle le plus considérable et qu'on est exposé à rencontrer le plus fréquemment. Toutes ces diverses propriétés s'engendrent et s'aident les unes les autres. On va voir en effet que, dans le nombre relativement restreint des ballons de M. Pasteur restés féconds, j'ai retrouvé à plusieurs reprises les mêmes espèces, et même que j'ai eu la bonne fortune de tomber sur deux de celles que j'ai décrites dans mon premier Mémoire sur le lait, inséré dans les *Annales de l'Institut agronomique* (année 1879-1880). Cette coïncidence singulière ne témoigne pas, comme on pourrait le croire, que le monde des microbes est peu peuplé, puisque deux observateurs travaillant à vingt ans de distance, l'un à Paris, l'autre dans le Cantal, et dans des conditions tout à fait différentes, ont rencontré souvent les mêmes espèces. Elle prouve que ces espèces sont très répandues, très actives et très résistantes, très répandues parce qu'elles sont très résistantes, très actives parce qu'elles sont très répandues, très résistantes par nature, et aussi parce que leurs germes, très répandus partout, se trouvent toujours prêts à entrer en action.

Je n'insiste pas davantage sur ces préliminaires, et j'entre immédiatement dans le détail des expériences. Afin d'y mettre de l'ordre, je réunirai toutes celles dans lesquelles le ballon d'origine renfermait le même liquide, eau de levure, eau de levure sucrée, urine, lait, moût de bière. Comme on peut le prévoir, la nature de ces divers milieux est en rapport avec la nature des êtres qui s'y sont implantés. Nous verrons en outre que, dans quelques cas, il nous sera possible de faire l'histoire rétrospective du ballon de M. Pasteur qui a fourni le germe, et de dire avec précision à quoi étaient empruntés les microbes qui s'y sont développés. Il n'est pas sans intérêt ni sans profit de reconstituer le passé d'une expérience intéressante, à l'aide des documents nouveaux dont la science s'est en-

richie depuis. J'indiquerai en note, pour chacun des ballons de M. Pasteur dont il y aura intérêt à connaître l'histoire, la page où il en est question dans le *Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent en suspension dans l'atmosphère,* inséré au t. LXIV de ce Recueil, 3e série, 1862.

I.

BALLONS RENFERMANT DE L'EAU DE LEVURE NON SUCRÉE.

Le Tableau suivant résume brièvement pour chaque ballon étudié, et revêtu d'un numéro d'ordre:

1° Le mode d'ensemencement, qui a été fait, tantôt en laissant pénétrer de l'air extérieur dans le ballon vide, tantôt en y introduisant des spores déterminées, portées par une bourre d'amiante;

2° La date de la fermeture du ballon;

3° La réaction du liquide au moment de sa réouverture. Nous verrons que cette réaction a une certaine importance; avec l'eau de levure non sucrée, la réaction originelle était très faiblement acide;

4° L'état actuel, mort ou vivant, du microbe.

On a distingué, autant que possible, les myceliums des autres productions. Dans la plupart des cas, ce mycélium n'a pas fructifié, sans doute par suite de l'absence d'air et du peu de convenance du milieu. Il a donc été impossible d'en indiquer l'espèce. On trouvera dans la colonne *observations* les exceptions à cette règle et les particularités qui ont paru bonnes à noter.

Nº d'ordre du ballon.	Mode d'ensemencement.	Date.	Réaction du liquide.	État actuel du microbe.	Observations.
1....	Air sur une terrasse.	15 mai 1860.	Alcaline.	Mycélium mort.	»
2 [1].	Id.	26 mai 1860.	»	Id.	»
3....	Id.	20 juillet 1860.	Acide.	Id.	»
4....	Id.	20 juin 1860.	Alcaline.	Id	»
5....	Id.	20 juillet 1860.	Acide.	Id.	»
6....	Air dans une cour.	14 août 1860.	Id.	Id.	»
7....	Id.	Id.	Id.	Id.	»
8....	Id.	Id.	Id.	Microbe mort.	»
9....	Id.	Id.	Neutre.	Id.	»
10....	Id.	Id.	»	Microbe vivant	En outre, mycélium de pénicillium, mort.
11....	Air dans une cave.	Id.	Alcaline.	Id.	»
12....	Air sur une terrasse.	15 mai 1860.	Id.	Mycélium mort.	Couche d'oxydation à la surface.
13....	Id.	Id.	Id.	Microbe mort.	»
14....	Id.	Id.	Id.	Id.	Absorption à l'ouverture du ballon.
15....	Air dans une cour.	25 juillet 1860.	Acide.	Id.	»
16....	Air du laboratoire.	15 mai 1860.	Alcaline.	Id.	Couche d'oxydation à la surface.

[1] Mémoire de M. Pasteur, p. 76.

N° d'ordre du ballon.	Mode d'ensemencement.	Date.	Réaction du liquide.	État actuel du microbe.	Observotions.
17....	Air pris à Sèvres.	Juillet 1864.	Acide.	Mycélium mort.	Pas d'alcool dans le liquide.
18 ([2]).	Goutte de mercure.	19 juin 1860.	Alcaline.	Id.	Couche d'oxydation à la surface.
19 ([2]).	Id.	Id.	Neutre.	Id.	»
20....	Bourre avec poussières de l'air.	1860.	Acide.	Id.	»
21....	Bourre chauf. à 108°.	1860.	Id.	Id.	»
22 ([3]).	Spores de pénicillium.	21 juillet 1860.	Neutre.	Id.	Le pénicillium avait fructifié. Pas d'alcool.
23....	Spores de pénicillium chauffées à 108°.	5 août 1860.	Id.	Id.	Pas d'alcool dans le liquide.
24....	Bourre avec poussières.	2 mai 1860.	Id.	Microbe mort.	»
25 ([1]).	Air.	30 juin 1860.	Acide.	Mycélium mort.	»
26....	Id.	25 mai 1860.	Id.	Id.	Pas d'alcool dans le liquide.
27 ([1]).	Id.	30 juin 1860.	Id.	Id.	»

(1) Mémoire de M. Pasteur, p. 78.
(2) *Ibid.*, p. 89.
(3) *Ibid.*, p. 97.

On voit que sur ces 27 ballons, pris au hasard sur leur étagère, 18, soit les $\frac{2}{3}$, ont présenté des myceliums. Il faut attribuer ce fait à ce que l'eau de levure est toujours un peu acide au moment de sa préparation, et nourrit alors plus facilement, parmi les germes qu'on y introduit, ceux des végétations cryptogamiques. Aucun de ces myceliums n'a fructifié, sauf dans le cas du ballon 22, où un pénicillium, ensemencé sans doute à l'état pur, avait donné des spores qu'on retrouvait dans le liquide, et dans celui du ballon nº 10, où un pénicillium avait aussi poussé hors du liquide ses ramifications caractéristiques, sans pouvoir arriver pourtant, pour une raison que nous aurons à apprécier, jusqu'à former des spores, qui sont restées à l'état fruste et indistinct. On retrouvait, après vingt-deux ans, ces mycéliums irréguliers, renflés par places au voisinage des cloisons transversales, avec des parois très distinctes et une foule de granulations protoplasmiques quelquefois très volumineuses. Leur aspect était en général celui du mycélium de pénicillium mal nourri et conservé à l'abri de l'air. C'est dans ces conditions que se forment les renflements qu'on peut considérer comme des ébauches de spores mycéliennes. Mais il a été impossible de les caractériser plus sûrement, car ils étaient tous morts. Quelques-uns avaient laissé acide le liquide où ils avaient vécu. D'autres l'avaient rendu alcalin, en y vivant aux dépens des matières albuminoïdes qu'ils avaient dédoublées en éléments plus simples, tyrosine, sels ammoniacaux et finalement carbonate d'ammoniaque, comme le font les ferments ordinaires de ces substances.

Par exemple, dans le ballon nº 4, il y avait 21^{mgr} d'ammoniaque à l'état de carbonate et 3^{mgr} à l'état de sels ammoniacaux à acides gras. Le poids du mycélium à l'état sec était seulement de 20^{mgr}, inférieur par conséquent au poids d'ammoniaque produite. L'alcalinité du liquide, dans ces ballons d'eau de levure, se traduit à l'œil par la

présence à la surface d'une mince pellicule irisée, résultant d'un phénomène d'oxydation, et témoignant que tout l'oxygène n'a pas été pris par le microbe. Ce caractère a été noté pour les ballons où il était très apparent. On a noté aussi sur le Tableau que sur 4 ballons renfermant un mycélium, et où l'on a cherché l'alcool, on n'en a pas trouvé trace, bien que dans deux cas, ceux des ballons n°s 10 et 22, la végétation soit allée presque jusqu'à la fructification. Nous aurons à rappeler cette remarque tout à l'heure.

Si, sur ces 18 myceliums, on n'en a retrouvé aucun vivant, on a réussi en revanche à revivifier les microbes de 2 ballons, n°s 10 et 11. Voici la description des espèces qu'on y a rencontrées :

Ballon n° 10. — Tyrothrix tenuissimus.

Outre la mucédinée arrivée presque jusqu'à fructification que nous avons mentionnée plus haut, ce ballon contenait une espèce aérobie dont les spores, tombées au fond, se rajeunissent très bien en quarante-huit heures dans du bouillon Liebig ou du bouillon de veau neutralisé. Cette espèce n'est pas très active, et l'on s'explique très bien ainsi qu'elle n'ait pas entravé à l'origine le développement du pénicillium, mais on comprend très bien aussi qu'elle ait fini par l'empêcher de former ses spores aussi bien qu'il l'a fait dans le ballon n° 22 où il était seul.

Le bouillon où on l'ensemence se peuple de bâtonnets immobiles très fins, n'ayant environ que $0^{\mu},6$ de diamètre. Je n'ai jamais vu ces bâtonnets s'allonger en fils. Ils restent toujours très courts et très raides. Ils ressemblent au *Tyrothrix tenuior*, dont on trouvera l'histoire plus loin, en ce que leur spore se forme toujours à une petite distance de l'une des extrémités, et comme cette spore, oblongue, atteint environ 1^{μ} dans son plus petit diamètre, le bâtonnet qui la porte prend la forme d'une

masse d'armes. A cause de cette ressemblance et de la parenté certaine que les détails dans lesquels nous allons entrer révèlent entre ce microbe et le *Tyrothrix tenuior*, qui est un peu plus épais, j'ai cru devoir donner à celui-ci le nom de *Tyrothrix tenuissimus*.

La principale différence entre les deux êtres est que le dernier se refuse absolument à vivre dans le lait. Le *T. tenuior* y vit déjà moins facilement que le *T. tenuis* qui en fait son milieu de prédilection, mais il s'y développe et le transforme. Le *T. tenuissimus*, même ensemencé très jeune, ne s'y multiplie pas. L'albumine et la fibrine ne lui conviennent pas mieux que la caséine. Il n'accepte les aliments albuminoïdes que lorsqu'ils ont été plus ou moins transformés, solubilisés et amenés à l'état de matières extractives, tels enfin qu'on les trouve dans les bouillons. Encore ne s'accommode-t-il pas de toutes les infusions, car il ne se développe ni dans le bouillon de navets, ni dans du moût de bière neutre, acide ou alcalin. Ceci montre combien sont différentes les substances que nous enveloppons du nom commun de *matières extractives*, faute de savoir les distinguer. Voici un microbe qui les distingue très bien, et l'impossibilité de le faire vivre dans le lait témoigne en passant que ce liquide ne renferme guère des matières extractives d'origine animale ou des peptones dont on a cru y démontrer la présence. Dans l'urine, le développement est faible, mais il n'est pas nul. L'urée y est respectée, et ne subit pas de transformation en carbonate d'ammoniaque.

Ce microbe n'est donc pas un ferment de l'urée. Ce n'est pas non plus un ferment du sucre de lait, ni même du glucose. Il ne sécrète pas de sucrase, diastase inversive du sucre candi. Comme beaucoup de microbes aérobies, il consent à vivre dans une solution de lactate de chaux additionné d'une petite quantité d'aliments azotés. Il brûle alors le sel avec une extrême lenteur, en le transformant

en craie, avec formation intérimaire d'acétate de chaux.

Dans les bouillons où on le cultive, il semble aussi être un agent de combustion complète. Du moins on ne trouve avec lui aucune trace sensible de ces sels d'ammoniaque, à acides de la série grasse, que les autres tyrothrix produisent si régulièrement, et dont l'étude fournit des caractères distinctifs si utiles. Aussi ce microbe est-il essentiellement aérobie, et refuse absolument de se développer en présence du vide ou de l'acide carbonique.

Comme avec tous les autres microbes, la résistance à la chaleur est très différente pour les spores et chez les adultes. Ces derniers, chauffés très jeunes dans un liquide neutre, ne supportent pas une minute d'immersion dans un bain à 95°. Les spores, dans les mêmes conditions, périssent seulement entre 110° et 115°. Nous trouvons ici le premier exemple d'une grande résistance à la chaleur coïncidant avec une grande résistance à l'action du temps. Nous allons en trouver d'autres.

Ballon n° 11. — Urococcus vivax.

Le microbe trouvé dans ce ballon peut vivre dans des milieux très divers, et y présente des variétés de forme et de grosseur qui le rendent très digne d'attention.

Dans une solution à 5 pour 100 de lactate de chaux, additionnée d'une petite quantité de bouillon Liebig, cet être se développe sous la forme de grains accolés par deux, qui, répandus d'abord dans la masse du liquide, finissent par tomber au fond du vase, et y forment un dépôt relativement très abondant. Les dimensions sont variables d'un chapelet à l'autre, et même quelquefois entre les deux grains d'un même chapelet. Elles sont variables aussi avec l'âge, et vont en diminuant à mesure que la culture vieillit. A l'origine, on ne voit que des diplococcus ayant chacun environ 1^{μ} de diamètre; à mesure que le lactate

disparaît de la liqueur, les grains se rapetissent et finissent par devenir presque invisibles. Ils forment alors une sorte d'amas gélatineux, de glœa dont les éléments sont tout à fait indistincts.

Sous l'influence de cet être, le lactate de chaux disparaît peu à peu. Il se forme à la surface une couche plus ou moins épaisse de cristaux de spath calcaire, dont quelques-uns sont même très réguliers, mais qui sont tous empâtés de microbes. Quand on les traite sous le microscope par une goutte d'acide chlorhydrique, on en voit sortir de l'acide carbonique, et de la surface exposée à l'action de l'acide tombent constamment sur la lame de verre des masses glœiques que l'on retrouve bientôt seules à la place occupée par le cristal. Il est clair que celui-ci était formé de dépôts successifs de carbonate de chaux, produits par les microbes qu'il portait à sa surface, et dont les anciennes générations se pétrifient ainsi peu à peu pendant que les nouvelles continuent à la surface leur œuvre de stratification, assez régulièrement pour ne pas troubler sensiblement les lois de la régularité cristalline. Il y a sans doute bien des dépôts de craie et de marbre dus à des phénomènes analogues, et pour la formation desquels on pourrait se dispenser de recourir aux sources de carbonate de soude coulant dans des mers de chlorure de calcium qu'on a invoquées quelquefois pour expliquer à la fois la salure des mers et ses dépôts de fond. Avec des végétaux terrestres ou aquatiques faisant des sels de chaux au moyen de leurs acides organiques et de la chaux disséminée partout, et des microbes aérobies brûlant ces sels de chaux de façon à en faire des carbonates cristallins ou amorphes, on arrive au même résultat en n'invoquant que des causes naturelles, encore en action sous nos yeux.

Une autre particularité mérite de nous arrêter un instant. Le lactate de chaux brûlé par notre microbe n'arrive pas du premier coup à l'état de carbonate de chaux,

et l'on trouve toujours dans le liquide des quantités variables d'acétate de chaux, provenant d'une combustion incomplète, et qui se détruit à son tour, de sorte que ce micrococcus peut produire les trois réactions suivantes :

$$C^6H^6O^6 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO + 2CO^2,$$
$$C^4H^4O^4 + 8O = 4HO + 4CO^2,$$
$$C^6H^6O^6 + 12O = 6HO + 6CO^2.$$

Je dois dire tout de suite que cette action sur le lactate de chaux n'est pas caractéristique, et qu'elle appartient à un grand nombre de membres de la famille des micrococcus parmi lesquels se rencontrent un grand nombre d'agents producteurs des maladies humaines.

Nous venons de décrire la forme en grains doubles et la forme en glœa. Il y a encore une autre forme, rare ou peu distincte dans le lactate de chaux, plus fréquente et plus nette quand la culture a lieu dans du bouillon Liebig, ou mieux encore, dans du moût de bière. Dans le bouillon Liebig, les grains s'entourent d'une sorte de gangue gélatineuse qui en augmente beaucoup le volume, et au milieu de laquelle le microbe disparaît. Le chapelet de deux grains devient alors une masse allongée, irrégulièrement prismatique, où la segmentation médiane est plus ou moins visible. Dans cette masse, la multiplication se poursuit, mais dans un sens perpendiculaire à la longueur du chapelet primitif, de sorte qu'on a bientôt quatre grains en carré, qui, entourés de leurs gaines, donnent quelque chose d'analogue aux *Merismopœdia*. La ressemblance est d'autant plus frappante que le granule primitif est presque toujours devenu invisible au milieu de l'enveloppe qu'il s'est créée, et qu'on ne voit alors sous le microscope que des formes carrées et aplaties, en pavé de moellons, ayant 3^{μ} à 4^{μ} de côté.

Dans l'eau de malt additionnée de sucre, les formes de-

viennent encore plus caractéristiques. Le liquide se peuple, surtout à l'origine, de masses carrées ou même cubiques, grossièrement partagées en quatre ou huit parties, dans chacune desquelles on voit nettement quatre granules rangés en carré, de la grosseur de ceux que nous avons rencontrés dans le lactate de chaux. Ces masses se déposent irrégulièrement les unes sur les autres, prennent avec le temps des contours durs et une opacité qui empêche d'y voir les granules du microbe, de sorte qu'elles finissent par ressembler à un amas de pavés écroulés. C'est encore, à s'y méprendre, la forme des *Sarcina*. Je ne veux pas tirer de là un doute formel sur l'existence des genres *Sarcina* ou *Merismopœdia*. Je me contente de remarquer que les formes qui caractérisent ces genres peuvent résulter ici, chez un micrococcus authentique, de la coexistence d'une gaine gélatineuse analogue à celle que M. Van Tieghem a étudiée dans le *Leuconostoc mesenterioides*, avec la multiplication en carré, fréquente, sinon générale, chez les micrococcus, fréquente aussi dans la famille des nostocs, dont notre microbe se rapproche à divers titres.

Dans le bouillon Liebig comme dans le moût de bière, ce microbe ne paraît vivre qu'aux dépens de la matière azotée. Il peut pourtant brûler le sucre, mais uniquement le sucre interverti ou le sucre de lait, et encore difficilement et lentement, avec production intérimaire d'acide acétique en très petite quantité. J'ajoute que ce microbe ne produit pas de sucrase, capable d'intervertir le sucre candi.

Dans l'urine, il peut vivre en dédoublant péniblement l'urée. Il appartient donc à la même famille que le ferment de l'urée de M. Van Tieghem. Mais il est plus petit morphologiquement et physiologiquement moins actif. Pour rappeler à la fois cette parenté et la vitalité du nouveau microbe, je lui donnerai le nom d'*Urococcus vivax*.

Ce microbe adulte, chauffé dans un liquide neutre, supporte une minute d'immersion dans un bain à 70°, mais il est tué dans un bain à 75°. On n'en connaît pas les spores. Ces chiffres sont faibles si on les compare à ceux qu'on rencontre dans la famille des bacillus. Ici, la résistance à l'action du temps ne s'accompagne pas, comme tout à l'heure, d'une grande résistance à l'action de la chaleur. J'ai des raisons de mettre en regard de ce fait cet autre : Le microbe ensemencé dans un matras Pasteur, fermé seulement par un tampon de coton, et qu'on laisse à l'étuve, y périt assez rapidement après l'avoir peuplé. Un mois suffit avec le bouillon Liebig ou le moût de bière pour amener ce résultat. Voilà donc un microbe qui peut résister à vingt-deux ans de séjour dans un vase clos, qui périt à l'air après un mois dans un milieu qui l'a pourtant très bien nourri. Nous trouverons d'autres exemples du même fait, qui est ici trop ouvertement en relation avec la présence ou l'absence d'oxygène pour que nous ayons pu le passer sous silence.

II.

BALLONS RENFERMANT DE L'EAU DE LEVURE SUCRÉE.

Je résume de même mes expériences sur les ballons renfermant de l'eau de levûre sucrée dans un Tableau dont la disposition est la même que celle du Tableau qui précède :

N° d'ordre du ballon.	Mode d'ensemencement.	Date.	Réaction du liquide.	État actuel du microbe.	Observations.
28....	Air ordinaire.	25 octobre 1860.	Acide.	Mycélium mort.	Légère explosion quand on ouvre.
29....	Air sur une terrasse.	20 juillet 1860.	Id.	Id.	»
30....	Id.	30 juin 1860.	Id.	Id.	Pas d'alcool dans le liquide.
31....	Id.	30 juin 1860.	Id.	Id.	Id.
32....	Air calciné.	Déc. 1859.	Id.	Id.	Explosion quand on ouvre; alcool : 0,33 pour 100.
33....	Air presque privé d'oxygène.	20 mars 1860.	»	Id.	Explosion quand on ouvre; alcool : 0,4 pour 100.
34....	Air ordinaire.	29 juin 1861.	»	Id.	Alcool : 0,6 pour 100.
35....	Id.	14 déc. 1860.	»	Id.	Explosion quand on ouvre; alcool : 0,8 pour 100.
36....	Air, sommet du Panthéon.	26 octobre 1860.	Acide.	Id.	Pas d'alcool dans le liquide.
37....	Id.	29 août 1860.	Id.	Id.	Mycélium très faible, pas d'alcool.
38....	Id.	26 octobre 1860.	Id.	Aspergillus vivant.	»
39...	Id.	29 juin 1861.	Id.	Microbe mort.	»
40....	Air sur une terrasse.	22 mai 1860.	Id.	Id.	»
41....	Id.	29 juin 1861.	Neutre.	Microbe vivant.	»
42....	Air calciné.	Décembre 1859.	Alcalin.	Id.	»

On retrouve dans ce Tableau les mêmes particularités que dans celui qui précède. Les mycéliums y sont même proportionnellement plus nombreux. Comme ils ont surtout vécu ici aux dépens du sucre, ils ont maintenu ou même augmenté l'acidité du liquide de culture, en y introduisant un peu d'acide oxalique. Quelques-uns, ayant prolongé leur vie après la disparition de l'oxygène, ont même donné de l'alcool, et en quantités assez notables, car, dans le ballon n° 33, le mycélium à l'état sec pesait $0^{gr},078$, et il a fourni environ $0^{gr},320$ d'alcool, c'est-à-dire quatre fois son poids. Mais d'autres mycéliums n'ont pas donné d'alcool. En résumé, l'alcool ne se forme qu'en présence du sucre, mais cela ne suffit pas, il faut encore un mycélium doué de propriétés physiologiques convenables, dues soit à sa nature, soit à sa vitalité dans le milieu qui lui est offert.

Ballon n° 38. — *Aspergillus niger.*

De ces onze végétations cryptogamiques, une seule était restée vivante. Elle formait, à la surface du liquide dans le ballon d'origine, trois petits îlots couverts d'une végétation peu touffue, mais ayant fructifié, car on trouvait des spores flottant dans le liquide. La conservation de la vie était certainement due à la présence de ces spores, dont la formation était à son tour en relation certaine avec l'état languissant de la végétation. Pour le petit nombre de pieds fertiles à nourrir, il y avait eu assez de sucre et assez d'air surtout pour aboutir à la spore. Un liquide mieux approprié eût produit en abondance du mycélium qui se serait arrêté à moitié chemin de son évolution faute d'oxygène.

Ceci n'est pas une hypothèse, mais résulte tout naturellement des faits suivants : quand on sème les spores de cette mucédinée sur du bouillon Liebig, du bouillon de

veau, ou même de l'eau de navets sucrée, dans des matras Pasteur, on trouve au bout de quelques jours, à la surface du liquide, de petits îlots d'une végétation grisâtre et languissante, de chacun desquels s'élèvent cinq à six filaments fertiles terminés par un renflement coloré en brun plus ou moins foncé. L'ensemble représente très bien en petit un de ces groupes de palmiers que les peintres du désert nous montrent dans leurs tableaux.

Au microscope, on trouve un mycélium assez rameux et assez développé, dont les filaments ont une largeur variable avec le milieu de culture, et peuvent passer de $3^{\mu},5$ à 7^{μ} et même un peu plus. Généralement cylindriques, ces filaments portent pourtant de place en place des renflements qui en doublent et triplent le diamètre. Les colonnes sporifères qui s'en séparent ont une largeur variable aussi de 6^{μ} à 12^{μ}. Quant à l'organe de fructification, les dessins que j'en ai faits témoignent combien il est variable de forme. On en trouve qui se rapprochent de ceux du pénicillium; mais la plupart sont en forme de sphéroïdes portant implantées perpendiculairement sur leur surface les columelles dont l'extrémité s'effile et s'égrène en chapelet de spores. Le végétal que nous étudions est certainement un *Aspergillus*.

La recherche de l'espèce m'a conduit à des résultats dont je veux dire un mot, pour faire voir les erreurs auxquelles on est exposé en se reportant aux diagnoses incomplètes que la science possède jusqu'à ce jour.

Dans cette mucédinée poussée dans du bouillon Liebig, du bouillon de veau, de l'eau de levure non sucrée, le capitule terminal est toujours plus ou moins chauve sur sa moitié inférieure, et ne porte quelquefois qu'un petit bouquet de columelles à son sommet. Ces columelles sont simples, point ramifiées en stérigmates. Le diamètre du renflement varie de 15^{μ} à 40^{μ}. L'épaisseur de la couche concentrique de columelles est de 20^{μ}; quelquefois ces colu-

melles sont tellement disséminées sur la partie supérieure du renflement qu'on peut les compter et n'en pas trouver plus de 10 à 12. Ce sont là les caractères du genre *Eurotinus.*

Prenons quelques-unes des spores brunes, non noires, de cette culture dans de l'eau de levure non sucrée, et transportons-les dans de l'eau de levure sucrée, ou mieux dans du liquide Raulin. Nous les verrons se développer en un magnifique tapis étoffé de mycélium qui deviendra bientôt tout noir de spores. Au lieu des îlots disséminés et des plantes rabougries de tout à l'heure, nous aurons une récolte florissante; la grosseur de tous les organes augmentera, les columelles sporifères se ramifieront à leur extrémité en stérigmates, qui ne sont pas essentiels, comme on voit, à la plante, mais qui accompagnent une belle végétation, et nous reconnaîtrons alors un véritable *Aspergillus*, l'*Aspergillus* étudié par M. Raulin, que le médiocre milieu de culture que nous leur avions offert tout d'abord rendait méconnaissable. Ceci nous ramène à l'idée que nous énoncions en commençant. S'il eût été ensemencé dans un liquide Raulin, l'Aspergillus trouvé dans un ballon fermé depuis vingt ans eût développé son mycélium assez puissamment ponr absorber tout l'oxygène et n'eût pu arriver jusqu'à la fructification. N'ayant pas rencontré tout ce qu'il lui fallait dans le liquide, ayant dû mener une vie chétive, il a pu aboutir à la spore, dont la résistanee a assuré la vitalité que nous constatons et que le mycélium eût laissé rapidement éteindre.

Ballons 41 *et* 42.

J'ai peu de chose à dire des ballons 41 et 42. Le premier renfermait un microbe vivant aux dépens du sucre et se développant en masses gélatineuses épaisses qui permettent de le rapprocher de l'*Ascococcus mesenterioides*

étudié récemment par M. Van Tieghem. Je n'ai pu pousser l'assimilation plus loin, ayant été surpris par une de ces morts rapides du microbe rajeuni, dont j'ai déjà parlé à propos du ballon n° 11 et que nous retrouverons à propos de la levure de bière.

Le ballon 42 renfermait de l'eau de levure sucrée qu'on avait fait bouillir et qu'on avait laissée en contact avec de l'air calciné; malgré ces précautions, le liquide s'était peuplé d'un microbe que j'ai réussi à identifier avec le *Tyrothrix tenuis* de mes études sur le lait. J'ai rencontré ce même microbe dans trois autres cas dont je vais maintenant parler, en passant en revue la troisième série de mes ballons, ceux qui renferment des liquides faiblement alcalins.

III.

BALLONS CONTENANT UN LIQUIDE NUTRITIF EN PRÉSENCE DU CARBONATE DE CHAUX.

Tous les ballons que j'ai eu l'occasion d'étudier dans ces conditions m'ayant présenté des germes féconds, il est inutile de faire un Tableau d'expériences comme dans les séries qui précèdent. Il vaut mieux procéder par histoires individuelles.

Ballons 43, 44, 45. — *Tyrothrix tenuis.*

Ces trois ballons, préparés le même jour en 1860, contiennent une infusion de poivre qu'on a fait bouillir et qu'on a ensuite conservée en présence d'air calciné. On les trouve, en 1885, avec un dépôt grisâtre, formé uniquement des spores du *Tyrothrix tenuis* de mon Mémoire sur le lait, inséré dans les *Annales de l'Institut agronomique*. J'ai mis tous mes soins à m'assurer de cette identification, qui constitue toujours un problème très difficile. On ne peut le résoudre qu'en cultivant côte à côte, dans les mêmes

conditions d'aération, de milieu, de température, les deux microbes qu'il s'agit de comparer, et en s'assurant de l'identité des formes de développement et des transformations amenées dans le liquide nutritif.

Dans le courant de ces recherches, j'ai été amené à trouver au *T. tenuis* deux propriétés nouvelles qui ont leur importance. La première, c'est qu'il brûle le lactate de chaux en le transformant en carbonate de chaux, la seconde est qu'il brûle la glycérine d'une façon complète : c'est donc un agent de combustion pour des matériaux hydrocarbonés divers, comme il l'est pour la caséine.

A ces propriétés, que je n'avais pas décrites, je peux maintenant ajouter celle de pouvoir supporter, à l'état de germes, vingt-cinq ans de séjour dans un vase clos sans périr. Cette résistance à l'action du temps a une grande importance. Elle s'accompagne chez ce microbe d'une grande résistance à la chaleur, puisque ses spores résistent à une minute d'exposition à 115°, et aussi, comme je le montrerai bientôt, d'une résistance majeure à l'action combinée de l'air et du soleil. Le *Tyrothrix tenuis* est donc un être très vivace, et, comme il n'est pas difficile sur son alimentation, il doit être très répandu. Il est, parmi les bacillus, ce que le *Penicillium glaucum* est parmi les mucédinées. Aussi l'ai-je rencontré quatre fois sur les 15 cas de rajeunissement du présent travail. Ceci augmente l'intérêt de sa découverte et de l'étude que j'en ai faite. De la connaissance de ses propriétés, nous pouvons en outre tirer quelques déductions sur la façon dont il s'est introduit dans les ballons où nous avons constaté sa présence.

Les ballons 42, 43, 44 et 45, où nous l'avons rencontré, renfermaient tous une infusion organique bouillie à 100° et conservée en présence de l'air calciné. Ce n'est sûrement pas ce dernier qui en a apporté les germes. Ces germes sont très répandus. Ils pouvaient donc se trouver

soit dans l'eau qui a servi à faire l'infusion, soit sur la matière organique, sur le poivre employé. Ils ne meurent qu'après une minute de séjour à 115° et supportent facilement la température de 100° pendant quelques minutes. L'ébullition ne les a donc pas tués. Ils sont très petits et passent au travers de tous les filtres. Ils ont donc pu pénétrer dans le ballon avec l'infusion claire qu'on y a introduite. Ce ballon vidé d'air est resté inaltéré à l'étuve; c'est que le microbe est aérobie et a besoin d'oxygène. Aussi, quand on lui a eu donné de l'air, même de l'air calciné, il s'est développé, si bien qu'un observateur moins sagace aurait pu se croire le droit de penser que les germes en avaient pénétré dans le ballon avec l'air calciné. On voit d'ici les conséquences de cette fausse piste, et le pas que nous venons de faire dans la connaissance du mécanisme, ignoré alors, auquel ont obéi les expériences de M. Pasteur sur ce sujet, rend plus admirable que ce savant ne se soit pas perdu au milieu des causes incessantes d'erreur qu'il rencontrait dans ses études.

Ce n'est pas seulement à propos du *Tyrothrix tenuis* que j'ai eu la bonne fortune de trouver dans plusieurs de ces ballons la même espèce vivante. Voici encore un exemple curieux du même fait.

Ballons 46, 47, 48 *et* 51. — *Tyrothrix tenuior.*

Voici encore un cas où nous allons retrouver le même être dans quatre ballons d'origines différentes. Les n°s 46 et 47 (1) avaient reçu, les 20 et 21 mars 1860, de l'eau de levure sucrée, additionnée de 2^{gr} de carbonate de chaux précipité, et avaient subi, en cet état, trois minutes d'ébullition. Ils avaient ensuite été mis à l'étuve, d'où on les avait retirés le 5 avril, parce qu'ils s'étaient peuplés dans l'in-

(1) Mémoire cité de M. Pasteur, p. 62.

tervalle. Ils étaient restés depuis lors sur une étagère du laboratoire. Le troisième ballon, n° 48, avait reçu, le 1er avril de la même année, de l'eau de levure sucrée, mélangée de craie, et avait subi une ébullition d'une durée non déterminée. Il était sans doute resté à l'étuve sans s'altérer, car, le 6 juillet, on y avait introduit une bourre d'amiante, chargée de poussières de l'air, et chauffée une demi-heure à 100°.

Enfin, je place ici le ballon n° 51, bien qu'il appartienne à une autre série, parce qu'il contient le même microbe. C'est un ballon de lait ayant subi une ébullition de deux minutes le 1er mai 1860, et s'étant altéré malgré cela. Il contient aujourd'hui un liquide opalescent, surnageant un dépôt dans lequel flottent des cristaux de tyrosine. Il renferme donc sûrement un ferment de la caséine.

Tous ces ballons ont ceci seulement de commun qu'ils ont été bouillis lorsqu'ils étaient neutres ou un peu alcalins, et se sont peuplés quand même. La nature du microbe qu'ils contiennent tous va nous donner le pourquoi de ce fait.

Ce microbe, aérobie, est un bâtonnet très ténu, de 0μ,7 environ de diamètre, mobile seulement dans les premiers jours de son existence, ayant alors une longueur égale à dix ou douze fois sa largeur, se munissant bientôt, au voisinage d'une de ses extrémités, d'une spore renflée et oblongue, dont le diamètre, en sa partie la plus large, est à peu près le double de celui du bâtonnet. Le microbe a alors la forme d'une masse d'armes dont le renflement est très noir et très accentué.

Cet être peut vivre dans le lait, mais péniblement. Rien ne trahit pendant les premiers jours sa présence. Le microscope ne montre que les petits bâtonnets immobiles ou nageant dans le liquide, et ne décèle aucun commencement de coagulation. Au bout de 4 à 5 jours, le lait commence à se décolorer, ce qui témoigne de la production

par le microbe d'un peu de caséase. Mais il y en a peu, car le lait ne prend jamais la teinte du bouillon trouble que lui donnent si facilement les grands producteurs de caséase, comme le *T. tenuis*. La caséine est pourtant atteinte, car il se forme du carbonate d'ammoniaque qui rend le liquide alcalin, et l'on y trouve aussi du valérianate d'ammoniaque. Ce sont les mêmes sels ammoniacaux qu'avec le *T. tenuis*. Malgré cette ressemblance, les deux microbes ne sauraient être confondus. Celui que je décris est plus grêle, moins mobile, et surtout se comporte dans le lait tout autrement que son congénère. Pour accuser à la fois ces ressemblances et ces différences, je propose de l'appeler *Tyrothrix tenuior*.

En vieillissant, la culture dans le lait se couvre d'empâtements gélatineux dans lesquels dorment les spores. Dans la profondeur, on trouve des filaments immobiles de diverses longueurs dont quelques-uns dépassent 50^{μ} et 60^{μ}. Tous vivent aux dépens de la caséine, et le sucre de lait n'est pas attaqué, même au bout d'un temps très long.

C'est dans le bouillon et les liquides analogues que ce microbe vit le mieux. Dans du bouillon Liebig, ou, de préférence, dans du bouillon de veau concentré, on a un rapide développement de bâtonnets mobiles dans toute la masse. Puis des filaments très longs s'enchevêtrent, surtout à la surface, et y forment une pellicule résistante et d'aspect velouté, qui devient opaque et se disloque au fur et à mesure que se forment les spores. Dans l'urine, le microbe se développe encore, mais moins bien, et y respecte l'urée; il ne sécrète donc pas d'uréase transformant cette substance en carbonate d'ammoniaque.

La formation superficielle des enchevêtrements et des spores montre que le microbe est aérobie. Il ne donne jamais de fermentation avec dégagement gazeux, quel que soit le milieu où on l'ensemence. Introduit dans des tubes à gélatine suivant le procédé de M. Koch, il s'y déve-

loppe en masses superficielles ayant une couleur rougeâtre.

Semblable en cela à beaucoup d'espèces aérobies, il peut porter l'oxygène de l'air sur des substances très variées, et s'accommoder par suite de milieux nutritifs très divers. Les procès d'oxydation qui interviennent alors, s'appliquant à des corps différents, ne peuvent évidemment se ressembler que par leurs allures générales. Il est remarquable pourtant qu'ils aboutissent tous à un petit nombre de termes. Au fur et à mesure que la molécule du corps soumis à l'action du microbe perd de son carbone et de son hydrogène, elle se simplifie et se réduit bientôt à un groupement sur lequel le microbe n'a qu'une action nulle ou pénible, et qu'on retrouve comme résidu inerte dans les milieux qui ont servi à la nutrition. Ce résidu est, pour le *T. tenuior,* l'acide valérianique ou l'acide acétique.

Nous avons vu que l'acide valérianique était seul présent quand le microbe avait vécu dans du lait contenu dans des matras Pasteur, et par suite suffisamment aéré. Chose assez singulière, il y a toujours un peu d'acide acétique mélangé à cet acide valérianique lorsque la culture se fait en vase clos, dont le microbe consomme peu à peu l'oxygène. C'est le contraire de ce qu'on pourrait penser en songeant que l'acide acétique est plus oxydé que l'acide valérianique. Un certain nombre de faits m'amènent à interpréter cette singularité de la façon suivante. L'acide acétique est toujours produit par le microbe, mais il est brûlé au fur et à mesure de sa production, quand il y a assez d'air; il persiste lorsque l'oxygène manque.

La combustion du glucose donne aussi naissance à un mélange d'acide acétique et d'acide valérianique, de sorte que le microbe acidifie peu à peu son liquide de culture. Si, comme dans les ballons 46, 47 et 48, on a ajouté au préalable un peu de carbonate de chaux, de l'acide car-

bonique se dégage. J'ai, en effet, eu une petite explosion au moment où j'ai détaché le col de ces trois ballons.

L'acide acétique persiste seul lorsqu'on soumet à l'action du microbe une molécule plus simple que celle du sucre, par exemple du lactate de chaux. Le microbe se développe alors en îlots disséminés à la surface du liquide, ou la masse de filaments et de spores est comme feutrée de cristaux de carbonate de chaux. L'acétate de chaux reste dissous dans le liquide, mais peut disparaître totalement si on laisse l'action s'épuiser. Nous avons déjà observé cet acétate de chaux comme produit transitoire avec les *Tyrothrix tenuis* et *tenuissimus*, mais le même fait se produit avec l'*Urococcus vivax* et certainement avec un grand nombre d'autres microbes. Nous sommes là en présence d'un procès physiologique très général.

Pour terminer ce que je sais de l'histoire du *T. tenuior*, je dirai qu'il supporte pendant une minute l'action de l'eau bouillante quand il est adulte, et celle d'une température de 115° quand il est à l'état de spores. Rien n'est donc plus facile à comprendre que sa persistance dans les ballons où nous l'avons rencontré, malgré l'ébullition qu'ils avaient subie.

Le nom que je lui ai donné rappelle sa parenté certaine avec le *T. tenuis* de mes études sur le lait, et le *T. tenuissimus* déjà décrit dans ce travail. Ces trois êtres ont ceci de commun qu'ils sont aérobies, ferments des matières albuminoïdes et des matières hydrocarbonées, qu'ils amènent dans leurs liquides nutritifs des transformations de même ordre, et surtout fournissent les mêmes acides volatils. Ils se distinguent l'un de l'autre par leurs dimensions transversales, mais on peut voir tout de suite auquel on a affaire en les ensemençant dans du lait. Le *T. tenuissimus* refuse de s'y développer. Le *T. tenuior* s'y développe lentement, et sans beaucoup changer son aspect, au moins pendant quelques jours. Le *T. tenuis* en

fait du jour au lendemain un liquide louche et décoloré. Tous trois ont le caractère commun d'être très résistants à l'action du temps, à celle de la chaleur, et par suite d'être extrêmement répandus.

Je ferai maintenant la courte histoire de deux ballons dont l'étude n'a pas été, pour des raisons diverses, poussée aussi loin que celle des précédents.

Le ballon n° 49 avait été préparé au même moment que les ballons nos 46 et 47, et avec les mêmes matières. Il n'a pourtant pas donné, comme les autres, d'explosion quand on l'a ouvert, et il contenait en effet un être différent, un petit bâtonnet moyennement dodu, vivant dans les solutions sucrées, mais péniblement, sans former de pellicule superficielle, et en y développant une acidité faible, due en partie à de l'acide oxalique. Pour certains microbes l'acide oxalique est l'équivalent de ce qu'est l'acide acétique pour d'autres, un produit intérimaire destiné à disparaître.

Le ballon n° 50, du 15 mars 1860, avait reçu du jus de betterave, il contenait un micrococcus à points doubles turgescents et assez inégaux en diamètre, qui peuvent vivre aux dépens du sucre, mais le détruisent avec une très grande lenteur, en sécrétant très peu de sucrase. Ils le transforment en un acide qui n'est pas volatil, et qui se rapproche de l'acide lactique. Toutefois, je ne crois pas que ce ferment soit le ferment lactique décrit par M. Pasteur. Le liquide dans lequel on l'a rencontré était alcalin.

Voilà donc huit cas, sur huit expériences, et même neuf cas, en comptant le ballon de lait n° 51, où nous avons trouvé des germes vivants, après vingt-deux ou vingt-cinq ans, dans des milieux restés ou devenus alcalins. Dans ces neuf ballons féconds, nous avons trouvé au moins quatre espèces diverses. Si nous y ajoutons celles des ballons nos 11, 41 et 42, retrouvées aussi vivantes dans des liquides dont la réaction finale était neutre ou alcaline, et si nous

mettons en regard de ces résultats les exemples nombreux de mort du microbe dans un liquide acide, il nous sera difficile de ne pas penser que, toutes choses égales d'ailleurs, l'alcalinité du milieu est plus favorable que son acidité à la vitalité des semences qui peuvent y exister.

Ajoutons pourtant, pour laisser les choses dans leur vrai jour, que toutes les conserves étudiées jusqu'ici ont été faites en présence d'un air à peu près privé d'oxygène. Il nous restera à voir quelle est l'influence de cette circonstance. Cherchons d'abord dans l'étude du lait de nouvelles confirmations de la conclusion que nous venons de poser.

IV.

BALLONS RENFERMANT DU LAIT.

N° d'ordre du ballon.	Mode d'ensemencement.	Dates.	Réaction actuelle du liquide.	État actuel du microbe.	Observations.
51...	Lait bouilli à 100°, 2.	1er mai 1860.	Alcalin.	Vivant.	8 pour 100 de la matière grasse saponifiée.
52...	Lait bouilli à 100°, 8.	16 juillet 1860.	Acide.	Mort.	80 pour 100 de la matière grasse saponifiée.
53...	Lait bouilli à 110°. Bourre d'amiante	17 juin 1860.	Id.	Id.	Liqueur jaune opalescente, précipitant par $C^4H^4O^4$.
54...	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
55...	Id.	Id.	Alcalin.	Vivant.	5 pour 100 de la matière grasse saponifiée.
56...	Lait bouilli à 100°.	1er mars 1860.	»	Mort.	Liquide précipitant par acide acétique.
57...	Lait bouilli à 115°. Bourre chargée.	4 mai 1860.	Acide.	Id.	70 pour 100 de la matière grasse saponifiée, 0,36 pour 100 $C^8H^6O^6$.
58...	Id.	18 juillet 1860.	Id.	Id.	Précipité par l'acide acétique.
59...	Id.	20 juin 1860.	Id.	Id.	»
60...	Id.	18 juillet 1860.	Id.	Id.	Précipité par l'acide acétique.

Il y a à faire, à propos de ce Tableau, des remarques générales et particulières. Les huit ballons dans lesquels le microbe était mort renfermaient un liquide plus ou moins coagulé, mais qui précipitait encore par l'acide acétique. De la caséine y restait donc encore en solution, bien qu'ils fussent devenus un peu acides. On peut conclure de là que dans aucun n'était intervenu un ferment de la caséine, de ceux qui la transforment en un produit incoagulable. Les ferments du sucre sont seuls entrés en action. Dans un cas, celui du ballon n° 57, on a réussi à découvrir au microscope le ferment lactique et à le caractériser par ses produits. La proportion d'acide formé, 0,36 pour 100, est faible pour une période de vingt-deux ans, mais le ferment lactique a besoin d'oxygène, et, quand il a eu consommé celui du ballon, il s'est arrêté et a bientôt péri.

Dans tous ces liquides acides, la saponification de la matière grasse a été poussée très loin, beaucoup plus loin que dans les deux ballons restés ou devenus alcalins.

Dans ces deux ballons, les seuls de cet ordre que j'aie pu trouver dans les collections de M. Pasteur, il y avait eu conservation du microbe. Ces deux faits ne suffiraient pas à ériger une règle générale, mais, quand on les rapproche de ceux que nous avons constatés dans les chapitres précédents, ils confirment la conclusion signalée plus haut : en l'absence d'oxygène, la vitalité des microbes est plus assurée dans les milieux alcalins que dans les milieux acides.

Des deux ballons où la vie avait persisté, l'un, le n° 51, a été étudié au Chapitre précédent, et contenait le *Tyrothrix tenuior*. L'autre, le ballon n° 55, renfermait un liquide qui ne précipitait ni par l'acide acétique ni par le ferrocyanure de potassium acidulé. J'y ai trouvé, vivant après

vingt-deux ans, le *Tyrothrix filiformis* de mes études sur le lait; ici encore, comme à propos du *Tyrothrix tenuis,* je suis sûr de l'identification. Voilà donc un nouvel exemple d'une longue résistance à l'action du temps coïncidant avec un haut degré d'immunité vis-à-vis de l'action de la chaleur, car les spores du *T. filiformis,* chauffées dans un liquide alcalin comme du lait qu'elles ont transformé, résistent pendant une minute à l'action d'une température de 120°.

V.

BALLONS RENFERMANT DE L'URINE.

N° d'ordre du ballon.	Mode d'ensemencement.	Date.	Réaction du liquide.	État actuel du microbe.	Observations.
61 (1).	Bourre d'amiante.	13 février 1860.	Alcalin.	Microbe mort.	Dépôt de phosphate amm.-magnésien.
62....	Spores de pénicillium chauffées à 127°.	15 août 1860.	Neutre.	Id.	Id.
63....	Spores de pénicillium chauffées à 108°.	21 août 1860.	Id.	Id.	Cristaux d'urates. Trois îlots de mycélium.
64....	Bourre de coton salie.	22 mars 1860.	Très alcalin.	Id.	Odeur putride, urates et phosphate amm.-magnésien.
65....	Bourre chauffée à 100°.	21 août 1860.	Alcalin.	Id.	Absorption quand on ouvre le ballon.

(1) Mémoire cité de M. Pasteur, p. 53.

Tous ces ballons, sauf peut-être le n° 62, ensemencé avec des spores de pénicillium chauffées à 127°, s'étaient altérés autrefois. Le n° 63 avait nourri, mais assez mal, un mycélium, sans doute celui du pénicillium ensemencé. Le n° 64 répandait une odeur putride due au développement d'un microbe anaérobie. Le n° 65 renfermait au contraire une espèce nettement aérobie, puisqu'elle a absorbé l'oxygène sans le remplacer par un volume équivalent d'acide carbonique. Malgré cette variété de nature, tous les germes ont été trouvés morts après vingt-deux ans. L'urine devient si naturellement alcaline, par le fait des microbes qui s'y développent, et surtout de l'hydratation de l'urée, que le fait n'a pas de quoi surprendre. Si une faible alcalinité est utile au maintien de la vitalité du microbe, une alcalinité trop sensible lui nuit, ainsi que nous aurons bientôt l'occasion de nous en convaincre.

Si nous essayons maintenant de résumer les avantages, les inconvénients et les principaux résultats du procédé opératoire suivi jusqu'ici, voici ce que nous pouvons dire. Les ensemencements ont porté sur un très grand nombre de germes très variés et ont été faits dans des liquides très divers. On peut être assuré, dans ces conditions, que les espèces qui se développent sont en moyenne, ou les plus vivaces, ou les plus répandues, deux qualités qui, nous l'avons vu, ne sont pas absolument distinctes et dépendent l'une de l'autre. A cette première sélection, le temps a ajouté la sienne, de sorte que les espèces que nous avons retrouvées vivantes sont certainement parmi les plus puissantes du monde des infiniment petits.

Ces espèces sont, parmi les mucédinées :

L'*Aspergillus niger* de M. Raulin, *Sterigmatocystis nigra* de M. Van Tieghem,

Parmi les micrococcus :

L'*urococcus vivax*.

Parmi les bacillus :

Le *Tyrothrix tenuis* de mes études sur le lait,
Le *Tyrothrix tenuior* (n. sp.),
Le *Tyrothrix tenuissimus* (n. sp.),
Le *Tyrothrix filiformis* de mes études sur le lait.

En tout 6 espèces sur 65 ballons étudiés.

Mais quelques-unes de ces espèces ont été rencontrées à plusieurs reprises. Ainsi les *T. tenuis* et *tenuior* se sont présentés chacun quatre fois. En somme, et en tenant compte des espèces dont on s'est contenté d'observer le rajeunissement possible sans en pousser plus loin l'étude, on a trouvé 15 ballons féconds sur 65. C'est une proportion d'environ $\frac{1}{4}$. Ce n'est donc pas chose rare que de voir la vie persister chez un microbe après vingt-cinq ans.

Toutefois, cette conclusion n'est valable que pour le mode de conservation intervenu dans ces expériences, et dont le principal caractère est l'absence plus ou moins complète, et quelquefois totale, de l'oxygène dans l'air du ballon. A vrai dire, je n'ai pas de ce fait d'autres preuves que celles qui résultent des nombreuses analyses de gaz relatées dans le Mémoire original de M. Pasteur. Je n'ai pas trouvé de procédé opératoire simple et sûr, me permettant d'étudier l'air des ballons que j'employais sans compromettre la sécurité des ensemencements du microbe contenu. Mais tous les microbes retrouvés vivants sont aérobies, et je me suis assuré qu'ils poussent tous très loin l'absorption de l'oxygène dans les atmosphères confinées qu'on leur offre. Leurs germes ont donc vécu dans un gaz inerte. Ces conditions sout rares dans la nature, de sorte qu'au point de vue pratique les résultats auxquels nous venons d'arriver laissent quelque chose à désirer.

Nul doute en effet que la conservation dans un liquide au contact de l'air n'abrège beaucoup la vie des microbes. C'est par ce procédé qu'on atténue d'abord, et qu'on finit

par faire périr le micrococcus du choléra des poules, ou la bactéridie charbonneuse. Beaucoup d'autres faits, moins connus, parlent dans le même sens que ceux que je viens d'indiquer. Mais il ne faut pas s'y méprendre. Ces faits sont aussi très spéciaux. Les microbes, dans la nature, ne subissent pas d'ordinaire l'action de températures aussi élevées que dans nos étuves. Au lieu de persister à l'état adulte, à l'état de bâtonnets, comme la bactéridie conservée à 42°-43°, ils donnent des germes plus résistants, et ce sont ces germes, forme normale de la reproduction et par suite du maintien de l'espèce, dont il serait utile de connaître la loi de vitalité dans ces conditions de conservation naturelle.

Cette conservation se fait elle-même d'ordinaire de deux façons diverses : ou bien le microbe reste, comme dans le vin, la bière, au contact du liquide où il s'est développé et qu'il a transformé, ou bien il se dessèche et se transforme en poussière. Nous allons examiner séparément l'influence de cette conservation à sec ou dans un liquide exposé à l'air.

CONSERVATION DANS UN LIQUIDE EXPOSÉ A L'AIR.

Les matériaux les plus variés que j'aie eus pour étudier cette question provenaient de mes réserves. Je me suis attaché, depuis quelques années, à conserver des semences de tous les microbes que je rencontrais ou que je réussissais à obtenir purs, soit en les gardant dans de petites ampoules de verre fermées à la lampe à leurs deux extrémités effilées, soit en les laissant dans leur matras de culture. Ce matras, de forme variable suivant qu'il s'agissait d'un être aérobie ou anaérobie, finissait toujours par rester ouvert dans l'air par l'intermédiaire d'un bouchon d'ouate qui, arrêtant la circulation des germes atmosphériques, n'opposait aucun obstacle aux échanges gazeux entre l'intérieur et l'extérieur.

Ces cultures pures comprenaient un grand nombre d'espèces. Il y avait d'abord tous les ferments de la caséine que j'ai décrits sous le non de *Tyrothrix,* d'autres bacilles et un certain nombre d'espèces de micrococcus, pathogènes ou non, dont l'étude n'est pas assez avancée pour que je la publie, mais qui sont pourtant, je puis l'affirmer dès aujourd'hui, très différentes les unes des autres, malgré leurs ressemblances quelquefois profondes. En tout, j'ai opéré sur une trentaine d'espèces.

Malheureusement mes plus vieilles réserves n'étaient pas encore assez anciennes : elles dataient seulement de 1879, et le chiffre des extinctions après quatre et cinq ans est encore très restreint. Comme il y a pourtant de grandes différences à cet égard entre le monde des bacillus et celui des micrococcus, j'étudierai séparément chacun de ces genres.

A. Bacillus. — Dans le monde des bacillus, les seuls que j'aie vu périr dans cet intervalle sont le *T. claviformis* de mes études sur le lait, être exclusivement anaérobie, et le *T. urocephalum,* être qui peut mener une vie aérobie, mais qui est plus volontiers anaérobie. Pour ce dernier, voici le résumé de l'expérience faite. Une culture de *T. urocephalum* dans du lait, conservée depuis 1879 dans un matras Pasteur fermé par un tampon de coton, et à la tem. pérature ordinaire du laboratoire, se refuse en 1884 à tout développement nouveau quel que soit le liquide offert, soit au contact, soit à l'abri de l'air. Il faut donc la considérer comme morte.

Des semences de ce même microbe, conservées en ampoules fermées pendant le même temps, étaient restées vivantes. Il n'est donc pas douteux que l'action de l'air n'ait été funeste à ce microbe et au *T. claviformis*. Si l'on songe que toutes les espèces purement aérobies sont restées vivantes dans cet intervalle, il est difficile de voir dans cette différence un effet du hasard et de ne pas croire que les

espèces anaérobies se conservent moins bien à l'air que les autres ([1]).

Comme j'ai opéré sur une vingtaine d'espèces de bacilles, y compris le *Bacillus anthracis,* je crois pouvoir tirer de mes expériences la conclusion que la mort au bout de quatre ou cinq ans de conservation dans un liquide exposé à l'air est un fait rare chez ces êtres, lorsqu'ils sont aérobies et ont pris la forme de spores.

Cette dernière condition est importante, et l'on peut poser, comme autre règle non moins générale que la précédente, que la durée moyenne de la vie sera toujours plus courte chez les espèces non habituellement sporifères. Nous allons trouver, dans l'étude de l'*Actinobacter polymorphus* de mes publications sur le lait, un exemple de ce fait, et cette espèce, chez laquelle les spores sont rares, nous servira de transition naturelle aux micrococcus, où les spores sont encore inconnues.

Dans un matras à fond plat exposé à l'air, où l'on avait gardé une culture d'actinobacter dans du lait, j'ai trouvé que toute vie était éteinte après un an.

Elle persistait encore au bout d'un an et demi et même de deux ans dans du lait conservé en ampoules closes. L'air était donc intervenu comme agent de destruction dans le matras. Mais, dans cette culture dans du lait conservé en ampoules, les semences étaient mortes après quatre ans.

([1]) Puisque l'occasion s'en présente, j'ajouterai à ce que j'ai dit au sujet du *T. urocephalum*, les propriétés suivantes, que je lui ai reconnues récemment et qui ne sont pas sans importance.

Dans son action sur la caséine, il donne de l'urée et ne sécrète pas de diastase transformant cette substance en carbonate d'ammoniaque. Il donne un peu d'acétate d'ammoniaque en même temps que du valérianate d'ammoniaque. Enfin il se colore en bleu par l'iode au moment de la formation des spores, et, cela, dans un liquide privé de toute matière amylacée, dans du lait. Mais cette propriété ne suffit pas à l'identifier avec le ferment butyrique, car il est incapable de se développer dans du lactate de chaux, soit au contact, soit à l'abri de l'air. Il n'est pas non plus un ferment de l'amidon, et, même, il ne sécrète pas d'amylase.

La vie s'éteint donc assez vite dans cette espèce conservée dans du lait à l'abri de l'air.

Ce lait devient et reste longtemps un peu acide, parce que l'actinobacter, en brûlant le sucre, en fait passer une partie à l'état d'acide acétique qu'il ne brûle ensuite que lentement. Si nous nous rapportons aux résultats trouvés dans les pages qui précèdent, nous pouvons prévoir que cette acidité du milieu a été pour quelque chose dans la mort après un an des cultures restées au contact de l'air. En effet, des cultures du même microbe restées aussi au contact de l'air, mais faites dans du bouillon Liebig qui devient légèrement alcalin, sont encore vivantes après trois ans. Il en est de même avec le lactate de chaux qui finit par être intégralement brûlé, en ne laissant que du carbonate de chaux qui maintient l'alcalinité du milieu.

B. Micrococcus. — Si nous passons maintenant au monde des micrococcus, nous allons observer des morts plus rapides. Un certain nombre de notions de cet ordre existent déjà dans la science : c'est ainsi que M. Pasteur a noté la mort rapide du micrococcus du choléra des poules, et M. Boutroux celle de son *Micrococcus oblongus*. L'étude que j'ai faite d'une dizaine d'espèces de micrococcus, pathogènes ou non, confirme ces premiers faits, et me permet d'affirmer qu'en moyenne la vitalité est moindre dans ce genre que dans celui des bacillus.

C'est sans doute que les micrococcus ne donnent pas d'ordinaire de spores. Leur activité vitale diminue bien, il est vrai, quand ils ont transformé et épuisé autour d'eux la matière alimentaire disponible, mais ils restent adultes quant à la forme. Quelques-uns se rapetissent et deviennent presque imperceptibles. Ce sont d'ordinaire les plus fragiles, les moins résistants à l'action du temps et de l'oxygène. D'autres grossissent au contraire et se recouvrent soit d'un enduit muqueux ou gélatineux, comme le *Leuconostoc mesenterioides* dont nous avons déjà

parlé, soit solide et même cristallin comme l'urococcus dont nous avons écrit plus haut l'histoire. Mais cet enduit ne remplace pas, il semble, les épaisses enveloppes naturelles de la spore. En somme, le micrococcus, à toutes les époques de son existence, subit plus aisément l'influence des conditions extérieures que le bacillus, et si l'on étudie, comme nous cherchons à le faire dans ce travail, la question de sa résistance à l'action du temps et de l'oxygène, on trouve que la question est beaucoup plus complexe que dans le cas des bacillus. La durée maximum de la vie est chose fort variable. Je ne puis donner une meilleure preuve de cette assertion qu'en faisant l'histoire d'un micrococcus que j'ai souvent rencontré dans le lait.

Urococcus minor. — Ce microbe ne se distingue de l'*Urococcus vivax* décrit dans ce Mémoire que par les propriétés suivantes : il est un peu plus petit, il a environ $0^{\mu},9$ de diamètre, il donne moins facilement les formes en *Sarcina* et *Merismopœdia*, qu'il ne présente guère que dans l'urine, et surtout il est un agent d'hydratation de l'urée bien plus actif. Sous ce rapport, il se rapproche du micrococcus décrit par M. Van Tieghem, qui est pourtant plus gros et plus actif encore. L'expérience suivante va nous donner à la fois la mesure de l'activité de l'*U. minor* et de sa vitalité dans le liquide où il se développe.

Le 17 octobre 1883, je sème ce microbe dans une urine renfermant $29^{gr},7$ d'urée par litre. La température de l'étuve est de 18° environ. Le microbe se développe bien. Le 9 octobre, il n'y a plus que l'équivalent de 21,9 d'urée par litre. Le 19 octobre, il n'en reste que $15^{gr},4$ et le 24 octobre que $11^{gr},7$ non décomposée. Ce jour-là, mais pas avant, je trouve que le microbe est mort dans le milieu qu'il a transformé. Il n'y a donc vécu que dix-sept jours. Sa mort ralentit, mais n'arrête pas la transformation de l'urée, car le 27 il n'en reste que $10^{gr},8$; c'est

que la diastase active, l'uréase, a continué son action lente après la mort du microbe qui l'a produite.

J'ai observé avec le même microbe des morts plus rapides coïncidant avec des transformations plus rapides de l'urée. Ainsi, dans un cas, la même urine est tombée en trois jours de $29^{gr},7$ à 13^{gr} d'urée. Il faisait plus chaud dans l'étuve. Au bout de ces trois jours d'action, l'urococcus était mort. Il est mort une autre fois en quatre jours, après avoir abaissé le taux de l'urée à $11^{gr},1$ par litre. C'est évidemment l'alcalinité du liquide qui le tue. Ce qui le prouve, c'est que, cultivé dans du bouillon Liebig qui devient un peu, mais très peu alcalin, il est encore vivant, dans les mêmes conditions, au bout de deux mois et demi. Enfin le liquide où l'on a pris la semence de ce microbe datait de deux ans. C'était du lait, où le microbe se développe pourtant assez mal, qu'il transforme en un coagulum cohérent que surnage un liquide limpide, et dont le sucre de lait est brûlé peu à peu avec formation intérimaire de traces d'acide acétique. Ici, chose à noter, c'est un liquide acide qui conserve le mieux la vitalité du microbe.

Comme pour l'*Urococcus vivax,* cet acide est partout l'acide acétique, qu'il s'agisse du lactate de chaux, du sucre de lait, et même de l'urine, avec laquelle pourtant l'acide acétique produit se mélange d'un acide gras supérieur, l'acide butyrique ou l'acide valérianique. Aussi ai-je cru devoir donner à cet être nouveau le même nom qu'à l'autre, et l'ai-je appelé *Urococcus minor,* à raison de ses dimensions plus faibles que les deux déjà connus.

C. Levures. — Pour les levures, j'ai eu des matériaux d'étude plus anciens que pour les bacillus ou les micrococcus. J'ai pu en effet disposer de toute une collection de ballons, provenant des expériences de M. Pasteur en 1875 et 1876, et renfermant des échantillons de bières ensemencées avec des levures pures. Ces ballons n'étaient pas her-

métiquement clos, comme ceux du commencement de ce travail. Ils portaient deux tubulures dont l'une était fermée par un bouchon de caoutchouc, mais dont l'autre communiquait avec l'extérieur par un tube effilé, recourbé en col de cygne, suffisant à arrêter l'évaporation et l'arrivée des poussières, sans s'opposer aux échanges gazeux entre l'air du ballon et le dehors. La conservation avait donc eu lieu à l'air libre; aussi les bières contenues étaient éventées. Elles avaient perdu leur acide carbonique, et sans doute aussi une portion de leur alcool; elles avaient subi des changements de goût par suite de phénomènes d'oxydation, mais leur saveur était restée franche. La levure en occupait le fond en poids variable, ses globules étaient parfaitement reconnaissables. Ils présentaient seulement des parois épaissies et de nombreuses granulations protoplasmiques.

J'ai transporté, avec toutes les précautions requises, une goutte du liquide préalablement agité de ces ballons dans de nouveaux ballons ou, de préférence, dans des matras à fond plat, contenant soit du moût de bière, soit, ce qui est à peu près l'équivalent, de l'eau de navets sucrée. Le liquide d'ensemencement doit être à peu près neutre. Je résume dans le Tableau suivant les résultats obtenus.

N° d'ordre du ballon.	de la levure au moment de l'étude.	Alcool pour 100.	Maltose pour 100.	Dextrine pour 100.	État de la levure.	Observations.
66.......	110 mois.	4,5	1,32	2,8	Morte.	Environ 0,110 pour 100 d'un mélange d'acide acétique et valérianique.
67.......	109 »	1,0	0,90	2,2	Vivante.	0,027 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
68.......	106 »	0,8	»	»	Id.	0,058 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
69.......	95 »	0,5	1,8	»	Id.	0,140 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
70.......	94 »	0,8	1,7	»	Id.	0,093 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
71.......	94 »	»	»	»	Id.	»
72.......	90 »	2,8	1,7	»	Id.	0,087 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
73.......	90 »	1,2	1,8	»	Id.	0,078 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
74.......	90 »	2,2	2,0	»	Id.	0,105 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
75.......	90 »	»	»	»	Id.	»
76.......	88 »	1,6	2,0	»	Id.	0,057 pour 100 d'acide valérianique dans la bière.
77.......	78 »	1,0	0,9	»	Id.	»
78.......	77 »	2,7	0,8	1,4	Morte	»
79.......	74 »	6,0	1,7	»	Id.	»

Un fait ressort tout de suite de ce Tableau, c'est que la durée de la vie d'une levure, conservée pure dans un liquide qu'elle a fait fermenter, et au contact de l'air, est très supérieure à celle que M. Pasteur a constatée pour de la levure conservée à sec et mélangée à du plâtre, qu'il a vu mourir en moins d'un an (1).

Nous n'avons, dans les expériences ci-dessus, et après des intervalles de six à neuf ans, que trois cas de mort, dont la signification est, comme on va le voir, encore très discutable.

En effet, le ballon n° 78, où la levure a été trouvée morte après soixante-dix-sept mois, faisait partie d'une série de ballons nos 73, 78, 76 et 75 qui avaient tous été ensemencés les uns par les autres à quelques jours de distance (2), en octobre et novembre 1875, de sorte que les ascendants et descendants de cette levure étaient encore vivants à un âge plus avancé qu'elle. Il doit s'être produit, pour la levure du ballon n° 78, un accident quelconque dont l'étiquette ne conservait pas le souvenir.

Pour le ballon n° 79, un de ceux où la levure était la plus jeune, il a été étudié au début de mon travail, à une époque où je ne connaissais pas les précautions dont il faut entourer le rajeunissement de la levure. Peut-être aurait-il été possible de la trouver vivante en la traitant mieux que je n'ai fait. Peut-être aussi la richesse du liquide en alcool a-t-elle été pour quelque chose dans la mort de la levure, si cette mort était réelle. Il est remarquable que les trois cas de mort de la levure correspondent tous trois aux liquides restés les plus riches en alcool. Pour les autres, l'évaporation lente mais incessante dont ils sont restés le siège pendant toute la durée de leur con-

(1) *Voir* PASTEUR, *Études sur la Bière*, p. 80.

(2) Les âges différents que leur donne le Tableau tiennent à ce que ces ballons ont été étudiés sans ordre, à de longs intervalles. Ce n'est que l'expérience faite, qu'on a relevé leur filiation.

servation avait diminué le volume de liquide, et, dans une proportion bien plus considérable, leur richesse alcoolique primitive.

Cependant, en constatant que, dans une bière à 2,8 pour 100 d'alcool, la levure était restée vivante, tandis qu'elle a été trouvée morte dans le ballon n° 78, où il n'y avait que 2,7 pour 100 d'alcool, nous sommes ramenés à l'idée d'une intervention extérieure à la composition du liquide. Toutes ces bières étaient un peu acides et, chose singulière, renfermaient toutes, sauf celle du ballon n° 66, de petites quantités d'acide valérianique pur. Mais cette acidité était partout très faible et n'explique pas la différence des résultats.

En cherchant une explication, je suis tombé sur une série de faits, en désaccord avec les données actuelles de la Science, et dont je dois dire un mot, parce qu'ils donneront une idée des précautions qu'il faut prendre et des erreurs auxquelles on est exposé dans ces expériences délicates.

Il est à peu près accepté de tous que la levure peut supporter un long séjour à 50° sans périr. Wiessner a vu qu'en la maintenant longtemps à 45° on y provoquait la disparition des vacuoles et la concrétion du protoplasma en fines granulations; mais rien ne démontre d'une manière rigoureuse, dans son travail, que cet état granuleux soit caractéristique de la mort de la levure, et en fait, d'après d'autres observations faites dans le laboratoire de M. Wiessner par Mlle Marie Manassein, la levure aurait pu supporter une demi-heure à trois quarts d'heure de chauffage à 45°,5 et même à 60° sans périr.

J'ai essayé de voir si, confiant dans ces limites, on ne chauffait pas quelquefois trop les liquides de fermentation dans les laboratoires. J'ai donc ensemencé au même moment 12 ballons de moût de bière neutralisé avec une semence provenant du ballon n° 67, le plus vieux de ceux

où la levure était restée vivante. Quatre ont été mis dans une étuve d'Arsonval, réglée à la température constante de 38°, quatre autres dans une étuve où la température, très peu variable, était voisine de 33°, quatre autres enfin dans une étuve à 24°.

Les quatre derniers ont donné un développement déjà visible au bout de vingt-quatre heures, très abondant au bout de quarante-huit heures.

Des quatre ballons exposés à 33°, deux ont donné au bout de quarante-huit heures un développement abondant, deux autres sont restés inertes et n'ont commencé à se peupler que lorsqu'ils ont été ramenés à 30°.

Les quatre ballons exposés à 38° n'ont donné aucun développement au bout de quarante-huit heures et n'en ont pas donné davantage quand on les a ramenés à 30° et même à 24°. La levure y était morte. Les globules y étaient déformés, granuleux, comme les dépeint Wiessner, et agglomérés en masses irrégulières. Cette température de 38° est donc mortelle pour ces globules très vieux. J'ai trouvé de même qu'elle l'est aussi pour des globules plus jeunes, pris soit en pleine fermentation, soit la fermentation terminée.

La température de 33° est, pour ma levure, très voisine de la température critique au-dessus de laquelle il n'y a pas de développement. Elle suffit à elle seule à amener chez certains globules cette désagrégation du protoplasma dont je parlais tout à l'heure, et que le microscope révélait très clairement dans mes ballons exposés à 38°. Mais si certains globules meurent, d'autres résistent, et se développent lorsqu'on abaisse le degré de chaleur.

En pratique, il est meilleur de se tenir entre 20° et 25°. Je serais assez disposé à croire que c'est une de ces surchauffes, faite d'une façon inconsciente, qui a assez affaibli les globules dans les ballons des expériences de M. Pasteur pour que, l'influence du temps et de l'alcool aidant,

ils aient été trouvés morts d'une façon prématurée dans mes expériences.

On peut donc admettre qu'en moyenne les levures vivent environ dix ans au moins dans les bières qu'elles ont fait fermenter. Dans les vins il en est peut-être autrement, à cause des différences dans la composition, surtout dans l'acidité du milieu, et aussi de celles qui existent dans la nature des *saccharomyces* entrés en action.

Cette intervention de l'espèce est déjà sensible dans mes expériences. Tous les globules ensemencés ne se développent pas lorsqu'ils sont un peu vieux. Il en est qui conservent jusqu'à la fin les contours durs et les grosses masses protoplasmiques qu'ils présentent dans les ballons d'origine, pendant que d'autres se rajeunissent d'aspect et se mettent à bourgeonner activement. Ces différences peuvent tenir à une vitalité différente dans les différentes cellules d'une même espèce de saccharomyces. Je crois qu'elles tiennent surtout à ce que toute levure industrielle, comme celle qui servait à M. Pasteur, contient, mélangées en proportions variables, deux ou plusieurs espèces différentes, dont chacune a ses limites de longévité. Plusieurs des levures que j'ai réussi à revivifier étaient certainement différentes des levures originelles. Ainsi celle du ballon n° 68 était une levure bien ovale, ressemblant beaucoup aux levures basses ordinaires, mais qui en diffère en ce qu'elle s'agglomère au fond du vase, trouble à peine la limpidité du liquide qui fermente, et le laisse après fermentation aussi brillant que s'il venait d'être filtré. Je puis faire une remarque analogue au sujet du ballon n° 70. La levure qu'on y a retrouvée avait tous les caractères de celle que M. Pasteur a appelée *levure caséeuse*. Or cette levure n'existait évidemment qu'à l'état d'impureté de la semence, car ce ballon n° 67 avait été ensemencé avec le ballon n° 65, dont la levure rajeunie avait tous les caractères de la levure basse ordinaire. La levure caséeuse était

après huit ans plus vivace que l'autre. Elle n'a mis que six jours à se développer; celle du ballon n° 65 en a mis dix. Notons, en passant, que cette levure caséeuse, dont la vitalité paraît supérieure comme durée à celle de la levure basse des brasseries, résiste aussi mieux qu'elle à l'action de la chaleur. M. Pasteur l'a isolée en effet en chauffant à une température convenable un mélange où elle n'entrait qu'en très faible proportion.

Je m'attendais à rencontrer plus fréquemment que je ne l'ai fait dans ces expériences les levures *aérobies* de M. Pasteur, qui, se développant à la surface de la bière lorsque la fermentation est terminée et que les autres levures restent inertes, me paraissaient s'accommoder mieux qu'elles de la présence de ce liquide faiblement alcoolique, et pouvoir, en conséquence, y durer plus longtemps. Je n'ai rien obtenu de pareil. Toutes mes levures rajeunies ont été ferments dès la première génération.

CONSERVATION A SEC ET A L'AIR.

La conservation des germes desséchés au contact de l'air peut se faire de deux façons que l'expérience montre être très dissemblables dans leurs résultats, suivant qu'on laisse intervenir ou non l'action directe de la lumière solaire.

Au sujet de la conservation à l'obscurité ou à la lumière diffuse, j'ai eu la bonne fortune de trouver au laboratoire de M. Pasteur des bourres chargées depuis 1859 et 1860 des poussières de l'air (1), par le procédé décrit dans le Mémoire si souvent visé dans le courant de ce travail. Les tubes de verre qui renfermaient ces bourres avaient été cachetés à leurs deux extrémités et abandonnés dans un tiroir du laboratoire, où je les ai retrouvés en 1882. Ils avaient tous à ce moment vingt-deux ans de date environ et

(1) *Voir* Mémoire cité de M. Pasteur, p. 27.

contenaient une ou plusieurs bourres plus ou moins salies, dont quelques-unes étaient même tout à fait noires, qui renfermaient plusieurs millions de germes divers, protégés, depuis leur immobilisation dans les mailles du coton, par un bourrelet de cire à cacheter, contre toute immixtion de germes venus de l'air. Il m'a suffi de prendre ces tubes, de les couper aux deux extrémités après les avoir flambés extérieurement, et de pousser au moyen d'une baguette de métal flambée les bourres intérieures dans un liquide nutritif convenable, pour voir s'il y avait encore dans cette bourre des germes vivants.

J'ai pris comme liquide nutritif l'eau de navets sucrée, pour les raisons que j'ai énoncées au commencement de ce travail. La sécurité de l'ensemencement, tel que je viens de le décrire, est moins grande que lorsqu'il s'agit de germes en suspension dans un liquide, mais mes expériences négatives n'en devaient être que plus probantes. Je puis dire tout de suite qu'elles l'ont toutes été, ainsi qu'en témoigne le bref résumé que voici :

Six bourres d'amiante chargées en 1860 de spores de pénicillium ensemencées dans de l'eau de navets sucrée, n'y amènent aucun développement.

Deux autres bourres chargées de spores diverses laissent aussi ce bouillon stérile. Il en est de même d'une bourre portant depuis 1860 des spores de *Bothryosporium pulchrum* et de *Mucor candidus*.

Quatre bourres de coton chargées des poussières de l'air, dont deux de façon à en être noires, laissent parfaitement intact le liquide d'ensemencement.

On a donc le droit de conclure qu'après vingt-trois ans de conservation à sec et à l'obscurité il n'y a plus un seul germe de microbe vivant. Pour beaucoup même, la période n'a pas besoin d'être aussi longue. Ainsi j'ai vu l'*Aspergillus niger* de M. Raulin refuser de pousser sur le liquide nutritif qui lui convient si bien d'ordinaire après

un an de dessiccation. Il est pourtant d'habitude vivant encore après cet intervalle, et, quand il refuse de pousser, il suffit ordinairement de diminuer de moitié l'acidité normale du liquide Raulin pour le voir se développer. Mais il est rare qu'après deux ans les tentatives de rajeunissement aboutissent, et après trois ans j'ai toujours trouvé ses spores stériles. Cela est curieux, quand on songe que nous les avons trouvées vivantes après vingt-deux ans de séjour dans un liquide à l'abri de l'air.

Par contre, j'ai trouvé vivantes des spores de pénicillium conservées à sec depuis six ans. Voilà un nouvel exemple d'une espèce à la fois très répandue et très résistante. J'aurais voulu pouvoir étendre davantage le champ de mes études et le nombre de mes essais. J'avais préparé dans ce but, il y a trois à quatre ans, des semences desséchées de microbes divers dont je vais faire l'histoire en étudiant la conservation au soleil.

Pour conserver à sec, en leur laissant leur pureté originelle, des semences de microbes, j'ai employé plusieurs procédés, dont le plus sûr est le suivant :

Au moyen d'un tube effilé, on introduit, au fond d'un matras Pasteur flambé, une goutte d'une culture du microbe qu'on veut étudier. Puis on laisse pendant quelques heures les matras ainsi chargés sous une cloche dont on dessèche l'air avec l'acide sulfurique. Les gouttes du fond des matras s'évaporent rapidement et, si elles sont formées d'un liquide organique ou non, pas trop concentré, et dont la matière nutritive a à peu près disparu sous l'action du microbe, elles ne laissent sur le verre qu'une trace imperceptible sur laquelle les germes sont disséminés. De ces matras, les uns sont mis à l'étuve à une température voisine de 30°, les autres sont portés et laissés exposés au soleil pendant un temps variable, sur quelques doubles de papier blanc. Ces matras, faits d'un verre très léger, s'échauffent beaucoup moins qu'on pourrait le supposer, lors-

qu'ils sont au grand air. Leur température ne s'est guère élevée, dans mes expériences, faites, il est vrai, en pays de montagne, à 700^m au-dessus du niveau de la mer, au delà de celle que les autres ballons laissés à la lumière diffuse ou à l'obscurité rencontraient dans l'étuve.

L'insolation terminée, on introduit dans la série des matras le liquide nutritif, stérilisé d'avance, qui convient le mieux à l'espèce mise en expérience ([1]), et l'on cherche s'il y a développement.

J'ai fait un certain nombre d'expériences ainsi conduites. Je réserve celles qui se rapportent à la vitalité des micrococcus. Voici celles qui portent sur la vitalité des bacilles.

Celui que j'ai surtout étudié est le *T. scaber*, à cause de la facilité avec laquelle on le reconnaît. Il est large, immobile, d'aspect chagriné; il se développe très bien dans le lait et donne des cultures dont le faciès est caractéristique. On est beaucoup moins exposé avec lui aux incertitudes et aux erreurs que comporte le procédé expérimental.

Cela posé, voici les résultats d'une de mes séries d'expériences : quinze jours d'exposition au soleil d'une goutte desséchée d'une culture de ce tyrothrix dans du lait n'ont produit aucun effet. Les germes envahissaient en vingt-quatre heures le liquide nutritif qu'on leur offrait. Après un mois d'insolation, on a constaté des retards de développement témoignant que la vitalité des spores était un peu atteinte. Après deux mois, deux matras sur quatre sont restés stériles. L'expérience a eu lieu du commencement d'août à la fin de septembre 1884. Août a été très

---

([1]) Cette condition de la parfaite convenance du liquide est indispensable, et, si on la néglige, on est exposé, comme le prouvent les résultats mentionnés dans ce Mémoire, à croire mortes des spores simplement affaiblies et devenues plus difficiles qu'à l'ordinaire sur leurs besoins nutritifs. C'est là l'objection qu'on peut adresser aux expériences très bien conduites, du reste, et très intéressantes de M. A. Downes sur l'action du soleil sur les bactériens (*Proceedings of the Royal Society*, 1877).

beau, septembre n'a guère eu qu'une quinzaine de jours de soleil.

Avec des spores provenant d'une culture dans du bouillon Liebig, où le microbe se développe plus activement que dans le lait, les effets de l'insolation ont encore été plus rapides et plus nets. Un matras sur trois est resté stérile après quinze jours d'exposition au même soleil que les précédents. Il y en a eu deux sur trois après un mois, et trois sur trois après deux mois d'insolation.

Le *T. filiformis* se comporte à peu près de même. Je l'ai vu périr après trente-cinq jours d'exposition au soleil, du 25 août au 3 octobre 1883. Pendant cette même période, le *T. geniculatus* a résisté, mais il a subi des retards de développement qui prouvent qu'il commençait à être atteint.

Des ampoules de verre remplies des cultures de ces microbes, et fermées à leurs deux extrémités, peuvent être exposées impunément au soleil pendant trois mois. Elles conservent leurs germes féconds. De même pour les matras conservés à l'abri du soleil et à l'étuve, je n'ai encore vu dans aucun les germes périr, bien qu'il y en ait qui datent de trois ans.

Ceci témoigne de l'action spéciale de la lumière du soleil, qui intervient sans doute pour activer l'action chimique d'oxydation, mais qui n'en est pas moins intéressante, quels que soient son rôle et son mode d'action. Des germes emportés par l'air, baignés de soleil et d'oxygène sur toutes leurs faces, doivent ressentir encore plus énergiquement cette influence que ceux que je gardais au fond de mes matras, et que leur paroi de verre protégeait un peu contre l'action solaire, si elle les protégeait ainsi contre les impuretés venues de l'intérieur. C'est donc à juste titre que l'ancienne médecine voyait dans les rayons solaires les plus puissants agents de l'hygiène publique et privée. Mais c'est là une question que je ne veux pas aborder aujour-

d'hui, me réservant d'y revenir dans un prochain travail où j'examinerai les effets du soleil sur les micrococcus pathogènes et les autres.

SUR L'ACIDE TELLUREUX ET SES COMBINAISONS SALINES AVEC LES ACIDES;

PAR M. DANIEL KLEIN,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon,

ET M. JULES MOREL,
Chef des Travaux chimiques à la même Faculté.

Les principales propriétés du tellure ont été décrites par Berzélius ([1]), mais, depuis cet illustre maître, il ne paraît pas que ce corps simple ait été l'objet d'un travail d'ensemble.

Berzélius a classé le tellure parmi les métaux, « l'acide tellureux formant, dit-il, des combinaisons avec les bases, et jouant vis-à-vis des acides le rôle d'une base faible », mais il ne décrit avec détails aucune des combinaisons de l'anhydride tellureux et des acides.

Par contre, il décrit avec soin les tellurites et les tellurates.

M. Klein ayant entrepris l'étude de quelques minerais d'or argentifères et tellurifères d'Amérique, et ayant ainsi entre les mains une certaine quantité de tellure d'une origine indiscutable, a pu constater qu'une partie des propriétés chimiques du tellure avait été l'objet, de la part des chimistes qui l'avaient précédé, d'une sorte d'o-

([1]) *Schweizer Journal*, t. VI, p. 311; t. XXXIV. p. 78. — *Poggendorff Annalen*, t. VIII, p. 411; t. XXVIII, p. 392; t. XXXII, p. 1 et 577.

mission et a repris l'étude de ce corps simple en collaboration avec M. Morel.

Matières premières. — On s'est servi, comme matière première, de tellure de plusieurs origines :

1° De tellure extrait d'un tellurure double d'or et d'argent, provenant de l'État de Nevada (États-Unis). On en a extrait le tellure par les méthodes connues.

2° De tellure de Transylvanie, qui avait figuré à l'Exposition universelle de Paris, en 1855, où il avait été exposé par M. Lœwe, ingénieur autrichien; M. Lœwe en avait fait cadeau à l'École des Mines de Paris et M. Rigoult, ancien professeur de M. Klein et préparateur à l'École nationale des Mines, lui en a gracieusement remis un échantillon.

3° De tellure provenant du laboratoire de Schrœtter, ancien directeur de la Monnaie de Vienne, don de M. Jungfleisch, professeur à l'École de Pharmacie de Paris.

4° De tellure provenant de maisons de produits chimiques allemandes, tellure acheté directement et tellure remis à M. Klein par M. Grimaux, professeur à l'École Polytechnique.

Le tellure des trois dernières provenances renfermait du cuivre.

En le transformant en acide tellureux, dissolvant l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique et précipitant le tellure par l'anhydride sulfureux, on ne se débarrasse pas de tout le cuivre.

Il est nécessaire de séparer le cuivre, en profitant de l'insolubilité de son sulfure dans le sulfure de sodium. Si le tellure ne renfermait que du bismuth, on pourrait se contenter de le traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque. On régénère ensuite le tellure par les méthodes que tous les auteurs décrivent.

On lira plus loin la description d'un procédé, que nous

avons imaginé pour débarrasser le tellure du cuivre qu'il renferme, procédé qui réussit assez bien ([1]).

Le tellure très divisé, ainsi obtenu, était à peu près pur; nous l'avons séparé d'une trace de sélénium, qu'il contenait encore par le procédé d'Oppenheim [ébullition prolongée avec une solution de cyanure de potassium, etc.] ([2]).

Pour voir si le tellure ainsi obtenu était pur, nous en avons fondu en lingot une certaine quantité et nous avons pris la densité de la masse solide ainsi obtenue : deux déterminations nous ont donné, pour la densité du tellure, les nombres 6,215 et 6,204 (non corrigés). Tous les auteurs indiquent, pour la densité du tellure, le nombre 6,25 (corrigé).

Nous avons d'ailleurs vérifié la pureté du tellure, qui nous a servi pour nos recherches par les procédés d'analyse connus.

ATTAQUE DU TELLURE PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

Il a été admis, jusqu'à ce jour, que le seul produit de l'attaque du tellure par l'acide nitrique était de l'acide tellureux et que, par la dilution par l'eau de la solution nitrique de tellure, on obtenait, suivant les circonstances, soit de l'anhydride, soit de l'hydrate tellureux ([3]).

« Quand on traite du tellure très divisé par l'acide nitrique », dit Berzélius dans un des Mémoires que l'on a cités plus haut, « la dissolution est presque instantanée. On obtient une solution de laquelle on peut précipiter l'acide tellureux sous deux modifications (α) et (β). L'une de ces modifications (α) s'obtient en opérant avec de l'acide ni-

---

([1]) Voir la Note A à la fin du Mémoire.

([2]) Voir le Dictionnaire de Wurtz, article *Tellure*.

([3]) Cependant Thenard, dans son *Traité de Chimie*, signale un azotate de tellure, dont il ne donne aucune formule et qu'il ne décrit pas (THENARD, *Traité de Chimie élémentaire*, 6e édition, p. 373, t. III). *Voir* la Note B à la fin du Mémoire.

trique étendu, prenant toutes les précautions nécessaires pour que la température ne s'élève pas et additionnant ensuite la solution (préparée seulement quelques minutes à l'avance) d'une grande quantité d'eau, on obtient ainsi une masse caséeuse. » Cette masse caséeuse, ainsi qu'on l'a reconnu il y a longtemps, n'est autre chose que l'hydrate tellureux TeO^3H^2, ou un corps renfermant une très grande proportion de cet hydrate. « La deuxième modification s'obtient « en dissolvant le tellure dans l'acide azotique moyennement concentré, laissant la température s'élever et chauffant : par l'action de la chaleur (et peut-être aussi par évaporation), on obtient une masse cristalline, en cristaux peu discernables, où l'on aperçoit des pointements octaédriques, cette masse ne renferme d'autre acide azotique que celui qu'elle renferme mécaniquement retenu.

» Pour chasser cet acide azotique, on calcine légèrement et l'on obtient ainsi de l'anhydride tellureux pur. »

Cette nécessité de la calcination, reconnue par Berzélius, prouve qu'il y a là autre chose que de l'acide azotique mécaniquement retenu.

Les auteurs du présent Mémoire ont voulu se rendre compte des circonstances de l'attaque du tellure par l'acide azotique.

Pour cela, on a pris de l'acide azotique pur étendu de quantités connues d'eau, et l'on a introduit 80^{cc} de chacune de ces solutions dans des vases à précipité, plongés eux-mêmes, soit dans de la glace, soit dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

La température à laquelle commence l'attaque est d'autant moins élevée que l'acide est plus concentré ; dans les solutions très étendues, le tellure n'est pas attaqué au-dessous de $+10^{\circ}$.

Le Tableau suivant résume les circonstances de l'attaque :

	I.	II.	III.	IV.
Densité de l'acide......	1,10	1,15	1,20	1,25
Temp. à laquelle commence l'attaque....	+8° à +10°	+1° à +4°	−5° à −7°	−10°
Temp. maxima atteinte..	+26	+21	+5	+5°

Le tellure pulvérulent (obtenu par précipitation par le bisulfite de sodium) était projeté par petites portions dans le liquide acide.

Tout le tellure ne se dissout pas. Une petite quantité (d'autant plus considérable que l'acide est moins concentré) se transforme sans se dissoudre en une masse caséeuse, corps (α) grisâtre et amorphe d'abord, mais qui, par la prolongation de l'action de l'acide azotique, blanchit et prend l'aspect feutré d'un mycélium.

Si l'on regarde ce mycélium au microscope, on voit qu'il est formé de longues aiguilles flexibles entre-croisées.

Étendues d'eau à la température de +22°, les solutions (3) et (4) laissent déposer des cristaux octaédriques, microscopiques, modifiés sur tous les sommets, faces (p, a^1) de $\frac{1}{10}$ de millimètre au plus de longueur.

Les solutions dans l'acide de densité 1,10 et 1,15 étendues d'eau à +8° et au-dessous abandonnent un dépôt d'aspect caséeux, corps β, qui, observé au microscope, semble formé de petits cristaux aciculaires. Il ne ressemble nullement à la masse blanche, caséeuse et épaisse que l'on obtient en étendant d'eau une dissolution chlorhydrique d'anhydride tellureux; alors on a une masse complètement amorphe.

Le dépôt caséeux, obtenu par précipitation par l'eau froide de la solution azotique, se transforme du jour au lendemain en une masse cristalline, formée de cristaux microscopiques, qui offrent l'aspect d'octaèdres basés (face p) et de tables rectangulaires.

L'anhydride tellureux, ainsi précipité par l'eau, a été recueilli et pesé après dessiccation.

Le Tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus. La matière caséeuse, restée au fond des vases, se transforme au bout de quelque temps en lamelles rectangulaires, souvent maclées (c'est de l'anhydride tellureux); le poids total de cet anhydride tellureux, provenant du corps α pour cinq expériences que nous résumons ci-après, était de $2^{gr}25$.

N° d'ordre.	Densité de l'acide.	Volume d'eau ajouté.	Poids de TeO^2.	Temp. de l'eau.	Observations.
		lit	gr	o	
1....	1,10	1	3,32	+ 8	Dépôt caséeux qui s'est transformé ensuite en cristaux.
2....	1,15	»	3,65	+ 8	
3....	1,20	0,75	2,40	+20	
4....	1,20	1,50	2,97	+21	Dépôt cristallin.
5....	1,25	0,75	2,95	+22	

On obtenait donc ainsi $17^{gr},54$ de TeO^2 en tout. Or 20^{gr} de tellure donnent 25^{gr} d'anhydride tellureux : le tellure restant se trouvait donc dans les liqueurs.

On a alors évaporé à chaud les solutions, dont on avait précipité l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

Il s'est déposé, quand le volume a été suffisamment réduit, un sel cristallin, en aiguilles orthorhombiques (face a^1, m, h^1). Ce sel calciné donne un dégagement de vapeurs rutilantes et une matière pulvérulente, légère, fusible, se solidifiant, après fusion, en une masse cristalline. C'est de l'anhydride tellureux, ainsi que l'analyse le démontre. Le sel, en aiguilles orthorhombiques, est donc un azotate d'anhydride tellureux; pour éviter toute nomenclature irrégulière, nous donnerons aux sels de l'anhydride tellureux le nom de *sels de bioxyde de tellure*.

Les solutions (3), (4), (5) ont donné : $2^{gr},760$, $0^{gr},360$ et $2^{gr},720$ d'azotate de bioxyde de tellure.

On voit donc, d'après cet exemple, que la proportion

de sel en solution est d'autant plus forte, que la liqueur est plus fortement acide; cela nous prouve que le sel tellureux formé se comporte, comme la généralité des sels décomposables par l'eau, ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple.

On a effectué une deuxième série d'expériences, dont on va citer quelques-unes :

1° 4^{gr} de tellure ont été dissous dans 60^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20. Il s'est formé un dépôt caséeux, qui, après sa transformation en anhydride tellureux sec, pesait $0^{gr},100$. La liqueur a été étendue de 1^{lit} d'eau distillée à la température de 18°. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était déposé $2^{gr},35$ d'anhydride tellureux, et la liqueur évaporée donnait, par évaporation, 2,700 d'azotate d'acide tellureux, correspondant à $2^{gr},27$ d'anhydride.

Total de la quantité d'anhydride tellureux produite, $4^{gr},72$; quantité théorique, 5^{gr} (1).

La perte s'explique par ce fait, que quelques cristaux d'anhydride tellureux restent toujours fixés aux parois des vases, dans lesquels on opère. Dans cette expérience l'attaque a commencé à —5°.

2° 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20; le tellure avait été préalablement refroidi à —7°. Dans ces conditions, l'attaque par l'acide azotique a commencé à —7°, le maximum de température a été de 18°.

Il s'est formé un abondant dépôt du corps caséeux (α), le liquide clair a été décanté et le dépôt (α) lavé avec de 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20.

La liqueur a été traitée par 400^{cc} d'eau à 0°, il s'est

(1) Et non $4^{gr},80$, comme nous l'avons dit par suite d'une erreur de transcription dans un Mémoire aux *Comptes rendus* où nous citons un exemple analogue.

L'anhydride tellureux, ainsi précipité par l'eau, a été recueilli et pesé après dessiccation.

Le Tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus. La matière caséeuse, restée au fond des vases, se transforme au bout de quelque temps en lamelles rectangulaires, souvent maclées (c'est de l'anhydride tellureux); le poids total de cet anhydride tellureux, provenant du corps α pour cinq expériences que nous résumons ci-après, était de 2gr 25.

N° d'ordre.	Densité de l'acide.	Volume d'eau ajouté.	Poids de TeO^2.	Temp. de l'eau.	Observations.
		lit	gr	o	
1....	1,10	1	3,32	+ 8	Dépôt caséeux qui s'est transformé ensuite en cristaux.
2....	1,15	»	3,65	+ 8	
3....	1,20	0,75	2,40	+20	
4....	1,20	1,50	2,97	+21	Dépôt cristallin.
5....	1,25	0,75	2,95	+22	

On obtenait donc ainsi 17gr,54 de TeO^2 en tout. Or 20gr de tellure donnent 25gr d'anhydride tellureux : le tellure restant se trouvait donc dans les liqueurs.

On a alors évaporé à chaud les solutions, dont on avait précipité l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

Il s'est déposé, quand le volume a été suffisamment réduit, un sel cristallin, en aiguilles orthorhombiques (face a^1, m, h^1). Ce sel calciné donne un dégagement de vapeurs rutilantes et une matière pulvérulente, légère, fusible, se solidifiant, après fusion, en une masse cristalline. C'est de l'anhydride tellureux, ainsi que l'analyse le démontre. Le sel, en aiguilles orthorhombiques, est donc un azotate d'anhydride tellureux; pour éviter toute nomenclature irrégulière, nous donnerons aux sels de l'anhydride tellureux le nom de *sels de bioxyde de tellure.*

Les solutions (3), (4), (5) ont donné : 2gr,760, 0gr,360 et 2gr,720 d'azotate de bioxyde de tellure.

On voit donc, d'après cet exemple, que la proportion

de sel en solution est d'autant plus forte, que la liqueur est plus fortement acide; cela nous prouve que le sel tellureux formé se comporte, comme la généralité des sels décomposables par l'eau, ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple.

On a effectué une deuxième série d'expériences, dont on va citer quelques-unes :

1° 4^{gr} de tellure ont été dissous dans 60^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20. Il s'est formé un dépôt caséeux, qui, après sa transformation en anhydride tellureux sec, pesait $0^{gr},100$. La liqueur a été étendue de 1^{lit} d'eau distillée à la température de 18°. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était déposé $2^{gr},35$ d'anhydride tellureux, et la liqueur évaporée donnait, par évaporation, 2,700 d'azotate d'acide tellureux, correspondant à $2^{gr},27$ d'anhydride.

Total de la quantité d'anhydride tellureux produite, $4^{gr},72$; quantité théorique, 5^{gr} (1).

La perte s'explique par ce fait, que quelques cristaux d'anhydride tellureux restent toujours fixés aux parois des vases, dans lesquels on opère. Dans cette expérience l'attaque a commencé à —5°.

2° 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20; le tellure avait été préalablement refroidi à —7°. Dans ces conditions, l'attaque par l'acide azotique a commencé à —7°, le maximum de température a été de 18°.

Il s'est formé un abondant dépôt du corps caséeux (α), le liquide clair a été décanté et le dépôt (α) lavé avec de 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20.

La liqueur a été traitée par 400^{cc} d'eau à 0°, il s'est

(1) Et non $4^{gr},80$, comme nous l'avons dit par suite d'une erreur de transcription dans un Mémoire aux *Comptes rendus* où nous citons un exemple analogue.

L'anhydride tellureux, ainsi précipité par l'eau, a été recueilli et pesé après dessiccation.

Le Tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus. La matière caséeuse, restée au fond des vases, se transforme au bout de quelque temps en lamelles rectangulaires, souvent maclées (c'est de l'anhydride tellureux); le poids total de cet anhydride tellureux, provenant du corps α pour cinq expériences que nous résumons ci-après, était de $2^{gr}25$.

N° d'ordre.	Densité de l'acide.	Volume d'eau ajouté.	Poids de TeO^2.	Temp. de l'eau.	Observations.
		lit	gr	o	
1....	1,10	1	3,32	+ 8	Dépôt caséeux q s'est transformé e suite en cristaux.
2....	1,15	»	3,65	+ 8	
3....	1,20	0,75	2,40	+20	
4....	1,20	1,50	2,97	+21	Dépôt cristallin.
5....	1,25	0,75	2,95	+22	

On obtenait donc ainsi $17^{gr},54$ de TeO^2 en tout. Or 20^{gr} de tellure donnent 25^{gr} d'anhydride tellureux : le tellure restant se trouvait donc dans les liqueurs.

On a alors évaporé à chaud les solutions, dont on avait précipité l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

Il s'est déposé, quand le volume a été suffisamment réduit, un sel cristallin, en aiguilles orthorhombiques (face a^1, m, h^1). Ce sel calciné donne un dégagement de vapeurs rutilantes et une matière pulvérulente, légère, fusible, se solidifiant, après fusion, en une masse cristalline. C'est de l'anhydride tellureux, ainsi que l'analyse le démontre. Le sel, en aiguilles orthorhombiques, est donc un azotate d'anhydride tellureux; pour éviter toute nomenclature irrégulière, nous donnerons aux sels de l'anhydride tellureux le nom de *sels de bioxyde de tellure*.

Les solutions (3), (4), (5) ont donné : $2^{gr},760$, $0^{gr},360$ et $2^{gr},720$ d'azotate de bioxyde de tellure.

On voit donc, d'après cet exemple, que la proportion

de sel en solution est d'autant plus forte, que la liqueur est plus fortement acide; cela nous prouve que le sel tellureux formé se comporte, comme la généralité des sels décomposables par l'eau, ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple.

On a effectué une deuxième série d'expériences, dont on va citer quelques-unes :

1° 4^{gr} de tellure ont été dissous dans 60^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20. Il s'est formé un dépôt caséeux, qui, après sa transformation en anhydride tellureux sec, pesait $0^{gr},100$. La liqueur a été étendue de 1^{lit} d'eau distillée à la température de 18°. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était déposé $2^{gr},35$ d'anhydride tellureux, et la liqueur évaporée donnait, par évaporation, 2,700 d'azotate d'acide tellureux, correspondant à $2^{gr},27$ d'anhydride.

Total de la quantité d'anhydride tellureux produite, $4^{gr},72$; quantité théorique, 5^{gr} (1).

La perte s'explique par ce fait, que quelques cristaux d'anhydride tellureux restent toujours fixés aux parois des vases, dans lesquels on opère. Dans cette expérience l'attaque a commencé à —5°.

2° 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20; le tellure avait été préalablement refroidi à —7°. Dans ces conditions, l'attaque par l'acide azotique a commencé à —7°, le maximum de température a été de 18°.

Il s'est formé un abondant dépôt du corps caséeux (α), le liquide clair a été décanté et le dépôt (α) lavé avec de 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20.

La liqueur a été traitée par 400^{cc} d'eau à 0°, il s'est

(1) Et non $4^{gr},80$, comme nous l'avons dit par suite d'une erreur de transcription dans un Mémoire aux *Comptes rendus* où nous citons un exemple analogue.

L'anhydride tellureux, ainsi précipité par l'eau, a été recueilli et pesé après dessiccation.

Le Tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus. La matière caséeuse, restée au fond des vases, se transforme au bout de quelque temps en lamelles rectangulaires, souvent maclées (c'est de l'anhydride tellureux); le poids total de cet anhydride tellureux, provenant du corps α pour cinq expériences que nous résumons ci-après, était de $2^{gr}25$.

N° d'ordre.	Densité de l'acide.	Volume d'eau ajouté.	Poids de TeO^2.	Temp. de l'eau.	Observations.
		lit	gr	o	
1....	1,10	1	3,32	+ 8	Dépôt caséeux s'est transformé suite en cristaux
2....	1,15	»	3,65	+ 8	
3....	1,20	0,75	2,40	+20	
4....	1,20	1,50	2,97	+21	Dépôt cristallin.
5....	1,25	0,75	2,95	+22	

On obtenait donc ainsi $17^{gr},54$ de TeO^2 en tout. Or 20^{gr} de tellure donnent 25^{gr} d'anhydride tellureux : le tellure restant se trouvait donc dans les liqueurs.

On a alors évaporé à chaud les solutions, dont on avait précipité l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

Il s'est déposé, quand le volume a été suffisamment réduit, un sel cristallin, en aiguilles orthorhombiques (face a^1, m, h^1). Ce sel calciné donne un dégagement de vapeurs rutilantes et une matière pulvérulente, légère, fusible, se solidifiant, après fusion, en une masse cristalline. C'est de l'anhydride tellureux, ainsi que l'analyse le démontre. Le sel, en aiguilles orthorhombiques, est donc un azotate d'anhydride tellureux; pour éviter toute nomenclature irrégulière, nous donnerons aux sels de l'anhydride tellureux le nom de *sels de bioxyde de tellure.*

Les solutions (3), (4), (5) ont donné : $2^{gr},760$, $0^{gr},360$ et $2^{gr},720$ d'azotate de bioxyde de tellure.

On voit donc, d'après cet exemple, que la proportion

de sel en solution est d'autant plus forte, que la liqueur est plus fortement acide; cela nous prouve que le sel tellureux formé se comporte, comme la généralité des sels décomposables par l'eau, ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple.

On a effectué une deuxième série d'expériences, dont on va citer quelques-unes :

1° 4^{gr} de tellure ont été dissous dans 60^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20. Il s'est formé un dépôt caséeux, qui, après sa transformation en anhydride tellureux sec, pesait $0^{gr},100$. La liqueur a été étendue de 1^{lit} d'eau distillée à la température de 18°. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était déposé $2^{gr},35$ d'anhydride tellureux, et la liqueur évaporée donnait, par évaporation, 2,700 d'azotate d'acide tellureux, correspondant à $2^{gr},27$ d'anhydride.

Total de la quantité d'anhydride tellureux produite, $4^{gr},72$; quantité théorique, 5^{gr} ([1]).

La perte s'explique par ce fait, que quelques cristaux d'anhydride tellureux restent toujours fixés aux parois des vases, dans lesquels on opère. Dans cette expérience l'attaque a commencé à —5°.

2° 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20; le tellure avait été préalablement refroidi à —7°. Dans ces conditions, l'attaque par l'acide azotique a commencé à —7°, le maximum de température a été de 18°.

Il s'est formé un abondant dépôt du corps caséeux (α), le liquide clair a été décanté et le dépôt (α) lavé avec de 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20.

La liqueur a été traitée par 400^{cc} d'eau à 0°, il s'est

([1]) Et non $4^{gr},80$, comme nous l'avons dit par suite d'une erreur de transcription dans un Mémoire aux *Comptes rendus* où nous citons un exemple analogue.

L'anhydride tellureux, ainsi précipité par l'eau, a été recueilli et pesé après dessiccation.

Le Tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus. La matière caséeuse, restée au fond des vases, se transforme au bout de quelque temps en lamelles rectangulaires, souvent maclées (c'est de l'anhydride tellureux); le poids total de cet anhydride tellureux, provenant du corps α pour cinq expériences que nous résumons ci-après, était de $2^{gr}25$.

N° d'ordre.	Densité de l'acide.	Volume d'eau ajouté.	Poids de TeO^2.	Temp. de l'eau.	Observations.
		lit	gr	o	
1....	1,10	1	3,32	+ 8	Dépôt caséeux s'est transformé suite en cristaux
2....	1,15	»	3,65	+ 8	
3....	1,20	0,75	2,40	+20	
4....	1,20	1,50	2,97	+21	Dépôt cristallin.
5....	1,25	0,75	2,95	+22	

On obtenait donc ainsi $17^{gr},54$ de TeO^2 en tout. Or 20^{gr} de tellure donnent 25^{gr} d'anhydride tellureux : le tellure restant se trouvait donc dans les liqueurs.

On a alors évaporé à chaud les solutions, dont on avait précipité l'anhydride tellureux par l'action de l'eau.

Il s'est déposé, quand le volume a été suffisamment réduit, un sel cristallin, en aiguilles orthorhombiques (face a^1, m, h^1). Ce sel calciné donne un dégagement de vapeurs rutilantes et une matière pulvérulente, légère, fusible, se solidifiant, après fusion, en une masse cristalline. C'est de l'anhydride tellureux, ainsi que l'analyse le démontre. Le sel, en aiguilles orthorhombiques, est donc un azotate d'anhydride tellureux; pour éviter toute nomenclature irrégulière, nous donnerons aux sels de l'anhydride tellureux le nom de *sels de bioxyde de tellure.*

Les solutions (3), (4), (5) ont donné : $2^{gr},760$, $0^{gr},360$ et $2^{gr},720$ d'azotate de bioxyde de tellure.

On voit donc, d'après cet exemple, que la proportion

de sel en solution est d'autant plus forte, que la liqueur est plus fortement acide; cela nous prouve que le sel tellureux formé se comporte, comme la généralité des sels décomposables par l'eau, ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple.

On a effectué une deuxième série d'expériences, dont on va citer quelques-unes :

1° 4^{gr} de tellure ont été dissous dans 60^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20. Il s'est formé un dépôt caséeux, qui, après sa transformation en anhydride tellureux sec, pesait $0^{gr},100$. La liqueur a été étendue de 1^{lit} d'eau distillée à la température de 18°. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était déposé $2^{gr},35$ d'anhydride tellureux, et la liqueur évaporée donnait, par évaporation, 2,700 d'azotate d'acide tellureux, correspondant à $2^{gr},27$ d'anhydride.

Total de la quantité d'anhydride tellureux produite, $4^{gr},72$; quantité théorique, 5^{gr} [1].

La perte s'explique par ce fait, que quelques cristaux d'anhydride tellureux restent toujours fixés aux parois des vases, dans lesquels on opère. Dans cette expérience l'attaque a commencé à —5°.

2° 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique, de densité 1,20; le tellure avait été préalablement refroidi à —7°. Dans ces conditions, l'attaque par l'acide azotique a commencé à —7°, le maximum de température a été de 18°.

Il s'est formé un abondant dépôt du corps caséeux (α), le liquide clair a été décanté et le dépôt (α) lavé avec de 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20.

La liqueur a été traitée par 400^{cc} d'eau à 0°, il s'est

---

[1] Et non $4^{gr},80$, comme nous l'avons dit par suite d'une erreur de transcription dans un Mémoire aux *Comptes rendus* où nous citons un exemple analogue.

formé un trouble caséeux (corps β) qui, au bout de vingt-quatre heures, était transformé, comme il a été dit ci-dessus, en une croûte de lamelles et d'octaèdres basés, adhérant aux parois du vase, qui a été soigneusement détachée. L'anhydride tellureux ainsi déposé pesait $2^{gr},030$.

L'anhydride tellureux provenant de la transformation de (α) pesait $0^{gr},250$.

La solution évaporée a donné $0^{gr},200$ d'azotate de bioxyde de tellure, correspondant à $0^{gr},165$ d'anhydride tellureux contenu, ce qui donne un total de $2^{gr},445$ d'anhydride tellureux produit : la quantité théorique est $2^{gr},500$.

2° 2^{gr} de tellure ont été traités comme ci-dessus, les mêmes phénomènes ont eu lieu, l'expérience a été conduite comme précédemment, sauf qu'à la fin on a ajouté 260^{cc} d'eau à 0°.

Le dépôt d'anhydride tellureux formé par transformation du corps caséeux β pesait $2^{gr},040$; la solution a été évaporée et a donné $0^{gr},210$ d'azotate de bioxyde de tellure. Le corps caséeux insoluble α a donné, après sa transformation, $0^{gr},250$ d'anhydride tellureux.

Tout ceci correspond à la production de $2^{gr},463$ d'anhydride tellureux, la proportion théorique étant $2^{gr},500$.

Influence de la chaleur et du temps. — 2^{gr} de tellure ont été dissous dans 15^{cc} d'acide azotique de densité 1,20. L'attaque a commencé à — 6°, et la température pendant l'attaque n'a pas dépassé 18°. Le dépôt caséeux formé a été lavé avec 15^{cc} d'acide de densité 1,20, et les 30^{cc} d'acide recueillis chauffés vers 60°. Il s'est alors déposé des octaèdres d'anhydride tellureux. Quand le liquide a atteint la température de l'ébullition, le dépôt a paru cesser de s'accroître.

Il y avait approximativement 1^{gr} d'anhydride tellureux déposé. La liqueur concentrée a donné $0^{gr},540$ d'azotate de bioxyde de tellure.

2° 2^{gr} de tellure ont été traités par de l'acide azotique

de densité 1,20 (30^{cc}), chauffé préalablement à 50°. Tout s'est dissous, sauf une petite quantité d'anhydride tellureux ($0^{gr},100$, environ), le liquide a été évaporé, et n'a abandonné, par évaporation, que de l'azotate de bioxyde de tellure, $2^{gr},900$ environ correspondant à $2^{gr},397$ d'anhydride tellureux, ce qui correspond à une production totale de $2^{gr},497$ d'anhydride tellureux (calculé : $2^{gr},500$).

3° 2^{gr} de tellure ont été traités par de l'acide azotique de densité 1,32. On n'a pas refroidi, la température s'est élevée par le fait même de la réaction jusqu'à près de 60°. On a ensuite laissé refroidir, et on a chauffé pendant longtemps : on n'a observé aucun dépôt.

La liqueur évaporée n'a abandonné que de l'azotate de bioxyde de tellure.

On verra plus loin les conclusions que nous tirons du rapprochement de tous ces faits.

Influence du temps. — On avait déjà noté l'influence du temps sur la nature des produits de l'oxydation du tellure par l'acide azotique, avant de connaître l'existence de l'azotate de bioxyde de tellure que nous avons été les premiers à étudier : les observations que résume le présent Mémoire viennent sans aucune restriction à l'appui de celles des chimistes antérieurs.

Quand on abandonne à elle-même une solution de tellure dans l'acide azotique, solution préparée à froid en évitant que la température ne s'élève au-dessus de +30°, il se dépose au bout de deux ou trois jours de l'anhydride tellureux.

Si à une pareille solution, préparée avec de l'acide azotique de densité inférieure à 1,20, et avec les précautions nécessaires pour éviter toute élévation de température, on ajoute de l'eau ayant une température inférieure à 12°, on obtient un dépôt caséeux (corps β).

Si la solution a été préparée avec les mêmes précautions, mais si on l'a abandonnée à elle-même pendant quelques instants (quarante-cinq minutes, par exemple), il ne se

forme plus de dépôt caséeux par l'addition d'eau, mais bien à la longue, au bout de quelques heures, le dépôt d'anhydride tellureux que l'on a déjà signalé ci-dessus.

La proportion des corps (α) et (β) obtenue dans l'attaque du tellure par l'acide nitrique est d'autant plus élevée que l'acide est moins concentré, en moins grande quantité, et que l'attaque a lieu à une température plus basse. Avec un acide concentré, même en opérant au-dessous de 25°, on n'obtient qu'une solution dont l'acide tellureux se dépose à l'état d'anhydride et d'azotate. Le produit (α) s'obtient en très grande quantité avec l'acide de densité 1,20, employé à basse température en proportion strictement suffisante pour l'oxydation.

CORPS (α) ET (β).

L'extrême instabilité de ces corps ne nous a pas permis de les analyser.

Nous avions recueilli une certaine quantité du produit (α) que nous avions desséché autant que possible entre des feuilles de papier à filtre, puis sur une plaque de porcelaine dégourdie : le produit encore humide ainsi obtenu avait été placé dans une capsule de porcelaine : du jour au lendemain il s'est transformé en une bouillie semi-liquide de paillettes cristallines d'anhydride tellureux.

Le liquide renfermait de l'acide azotique. On a répété la même expérience en partant du dépôt caséeux (α), lavé à l'eau distillée, et on a obtenu le même résultat.

Les corps (α) et (β) sont probablement des azotates très hydratés d'acide tellureux, renfermant un grand excès de base, et décomposables spontanément.

La décomposition de (α) donne toujours de l'acide nitrique; ces substances nous ont paru différer de l'hydrate tellureux hydraté obtenu par la décomposition des tellurites ou de la dissolution chlorhydrique d'acide tellureux.

ANHYDRIDE TELLUREUX TeO^2.

L'anhydride tellureux a été étudié par Berzélius. Nous avons repris l'étude des propriétés de ce corps qui paraît avoir été quelquefois confondu avec son azotate. Dans un des laboratoires les plus importants de Paris, le flacon de collection étiqueté anhydride tellureux renferme de l'azotate de tellure.

L'anhydride tellureux se dépose de la dissolution azotique de tellure diluée d'eau sous forme d'octaèdres brillants.

Il se dépose sous la même forme avec le temps, ou quand on chauffe légèrement le produit de l'attaque du tellure par l'acide azotique faible (*voir* ci-dessus).

Ces octaèdres très brillants, doués d'un éclat adamantin, sont trop petits pour pouvoir être mesurés. Ils ne paraissent pas avoir été autrement étudiés.

L'examen des caractères optiques montre qu'ils n'appartiennent pas au système régulier, car ils agissent très vivement sur la lumière polarisée : ce sont très probablement des octaèdres quadratiques (faces p, a^1), appartenant à une forme limite de l'octaèdre régulier.

Tous les auteurs et tous les dictionnaires de Chimie (notamment le Dictionnaire de Wurtz) indiquent l'anhydride tellureux comme légèrement soluble dans l'eau; il n'en est rien, ainsi que le démontrent les observations suivantes :

1° 1^{gr} d'anhydride tellureux porphyrisé a été mis en digestion dans un demi-litre d'eau distillée. Le tout a été abandonné à lui-même pendant 24^h dans un ballon que l'on agitait fréquemment.

300^{cc} de liquide, évaporés, ont donné un résidu de $0^{gr},002$ d'anhydride tellureux, soit $0^{gr},0066$ par litre, soit une solubilité de $\frac{1}{150000}$.

2° 2^{gr} d'anhydride tellureux, porphyrisés, ont été abandonnés dans un ballon avec 1^{lit} d'eau, pendant huit jours,

en agitant fréquemment. Le liquide a été ensuite filtré, évaporé; il a donné $0^{gr},006$ d'anhydride tellureux, soit une solubilité de $\frac{1}{160000}$.

On voit donc que l'anhydride tellureux est tout aussi insoluble que le sulfate de baryum.

Nous verrons plus loin la cause de l'erreur dans laquelle sont tombés à ce sujet tous les auteurs.

Si l'on fait bouillir de l'anhydride tellureux avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, une certaine quantité de l'anhydride se dissout, et, par concentration suffisante à chaud, la liqueur abandonne de l'azotate de bioxyde de tellure. Suivant la proportion relative d'acide azotique et d'anhydride, la liqueur primitive, non concentrée, peut retenir tout l'anhydride tellureux en solution, ou en laisser déposer une partie sous forme d'octaèdres.

L'anhydride tellureux se dissout entièrement et rapidement dans l'acide azotique chaud, de concentration moyenne, et il ne se forme alors que de l'azotate de bioxyde de tellure.

Par fusion au rouge et refroidissement, l'anhydride tellureux cristallise en aiguilles que nous n'avons pu encore déterminer. Du reste, nous reviendrons là-dessus dans un prochain Mémoire.

AZOTATE BASIQUE DE BIOXYDE DE TELLURE

$$(TeO^2)^4,\quad Az^2O^5 + 1,5Aq.$$

C'est le corps que nous avons désigné ci-dessus, pour abréger, sous le nom d'*azotate de tellure*.

Ce composé est le seul qui se produise quand on attaque à chaud le tellure par de l'acide azotique de densité supérieure à 1,15 employé en excès.

Il est bon, quand on veut le préparer, d'agir sur du tellure obtenu par voie de précipitation par l'acide sulfureux, que l'on projette par petites portions dans un excès d'acide azotique chauffé vers 50°.

Par concentration et refroidissement, le sel se dépose en belles aiguilles, probablement orthorhombiques, difficilement déterminables, présentant les faces m, h^1, a^1. Nous n'avons pu les mesurer vu leurs petites dimensions et fragilité.

Nous avons fait de ce sel de nombreuses analyses, qui nous ont conduit à lui assigner la formule

$$(TeO^2)^4, Az^2O^5 + 1,5 Aq.$$

Pour déterminer sa composition, nous l'avons calciné à la température du rouge sombre; l'acide azotique a été expulsé à l'état de vapeurs nitreuses ainsi que l'eau ([1]) et il est resté de l'anhydride tellureux que l'on a pesé.

Cette opération est un peu délicate : l'anhydride tellureux est ainsi obtenu à l'état de poudre amorphe, très légère, et si l'on n'opère pas avec précaution, il y a toujours entraînement mécanique par le courant gazeux.

On peut, en dissolvant cet anhydride dans l'acide chlorhydrique, et précipitant le tellure par l'acide sulfureux ou le bisulfite de soude en liqueur bouillante et étendue doser ce corps simple.

On peut aussi pour doser le tellure dissoudre l'azotate dans un grand excès d'acide chlorhydrique, chauffer avec précaution pendant plusieurs heures à 60° pour décomposer l'acide azotique, étendre de beaucoup d'eau et traiter ensuite par le bisulfite de soude, mais les chances de perte de tellure par volatilité de son chlorure, dès que la température s'élève trop, sont aussi grandes que celles de perte d'anhydride tellureux dans la calcination.

L'acide azotique a été dosé par deux méthodes différentes :

([1]) La présence de l'eau dans ce sel peut se constater aisément en en calcinant une petite quantité dans un tube d'essai bien desséché : on voit l'eau se condenser sur les parois du tube, en même temps que les vapeurs rutilantes se dégagent.

1° Par le procédé Schlœsing : l'azotate tellureux a été dissous à froid dans l'acide chlorhydrique pur, et la solution portée à l'ébullition avec un excès de protochlorure de fer. On a obtenu ainsi un certain volume de bioxyde d'azote qui a été mesuré avec précision, et comparé au volume de bioxyde d'azote donné dans les mêmes circonstances par un poids connu d'azotate de potasse pur et sec.

2° Nous avons dosé aussi l'acide azotique à l'état d'azote, par une méthode bien connue d'analyse organique.

Ce second procédé de dosage a aussi l'avantage de nous permettre de doser directement l'eau

Enfin, nous avons déterminé l'eau par une deuxième méthode, en profitant d'une propriété particulière à l'azotate basique de bioxyde de tellure, propriété qui sera étudiée en détail plus loin : l'eau bouillante décompose à peu près entièrement ce sel en anhydride tellureux et acide azotique.

On a pris un poids donné du sel en question, et on l'a additionné d'un assez grand volume d'eau distillée (100^{cc}), et l'on a porté le liquide à l'ébullition, sans l'y maintenir, dans une fiole conique surmontée d'un tube, afin d'éviter une perte notable par évaporation. Le tube a été lavé, et l'eau qui s'y était condensée ajoutée au liquide du ballon : on a ensuite ajouté au liquide un poids connu de litharge pulvérisée et récemment calcinée : le tout a été abandonné deux jours en digestion, puis le liquide a été évaporé dans une capsule tarée en présence de la litharge non dissoute. La capsule a été pesée après une dessiccation au bain de sable, à une température voisine de 200°. La perte nous a donné le poids de l'eau : ce procédé n'est pas complètement exact, mais la proportion d'eau ainsi déterminée concorde sensiblement avec celle obtenue par pesée directe.

1° 1gr,145 de sel pris a donné 0gr,945 TeO^2 [1].
0gr,945 TeO^2 a donné 0gr,762 de tellure.
2° 1gr,380 de sel pris a donné 1gr,145 de TeO^2.
3° 1gr,186 de sel a donné 0gr,975 TeO^2.
4° 0gr,875 de sel a donné 0gr,723 TeO^2.
0gr,723 TeO^2 a donné 0gr,578 Te.
5° 1gr,140 de sel a donné 0gr,945 TeO^2.

Dosage de l'acide azotique par le procédé Schlœsing.

1° 1gr,536 de matière a donné 92cc de AzO, 5cc d'une liqueur type d'azotate de potasse, renfermant 80gr par litre ont donné 93cc,5 de AzO.

2° 1gr,540 d'azotate basique de bioxyde de tellure a donné 92cc,5 de AzO.

5cc de liqueur type ont donné 94cc de AzO.
3° 1gr,550 ont donné 93cc de AzO.
5cc de liqueur type ont donné 94cc de AzO.

D'où l'on conclut que :

1° 1gr,536 d'azotate tellureux renferme 0gr,2102 de Az^2O^5.
2° 1gr,540 d'azotate tellureux contient 0gr,2102 de Az^2O^5.
3° 1gr,550 d'azotate tellureux renferme 0gr,2106 de Az^2O^5.

Dosage volumétrique de l'azote.

5° 1gr,140 de matière ont donné 31cc,5 d'azote à la température de 14°, et à la pression de 754mm, soit 29cc,7 à la température de 0° et à la pression de 760mm.

Donc 1gr,140 de matière renferme 0gr,03724 d'azote.

Dosage de l'eau par pesée directe.

4° 1gr,140 de matière a donné 0gr,43 d'eau.

---

[1] Les mêmes numéros d'ordre correspondent aux analyses effectués sur des échantillons identiques.

Dosage de l'eau par la litharge.

2° 2gr,542 de matière ont été décomposés par 100cc d'eau. On a ajouté à l'eau devenue acide 5gr,080 de litharge, et on a fortement desséché dans une capsule de porcelaine.

La perte représentant l'eau a été de 0gr,074, ou 2,91 pour 100.

3° 2gr,700 de matière ont été décomposés pour 100cc d'eau bouillante. On a ajouté à l'eau devenue acide 6gr,201 de litharge, et on a fortement desséché le tout dans une capsule de porcelaine. La perte a été de 0gr,0864, correspondant à 3,2 pour 100 : par cette méthode, l'eau est obtenue par défaut, la décomposition de l'azotate de tellure n'étant jamais absolument complète. De ces divers résultats, on tire les compositions centésimales suivantes :

Corps combiné.	Poids moléculaire.	Calculé.	Trouvé.				
			1.	2.	3.	4.	[illegible]
$4TeO^2$..	644	gr 82,66	82,5	83,0	82,2	82,62	82
Az^2O^5 ..	108	13,87	13,7	13,7	13,6	»	14
1,5Aq..	27	3,47	»	2,9	3,2	»	3
Total.	779	100,00	»	99,6	99,0	»	101
2Az....	28	3,59	»	»	»	»	3
4Te....	516	65,57	66,5	»	»	»	66

Observations. — Il nous a été impossible d'arriver à une plus grande précision dans le dosage de ces éléments : pour l'analyse n° 5, en particulier, on remarquera qu'elle indique un excès : or l'azote se dose mal, par combustion, pour de très petites quantités, et le dosage de l'eau en pareille circonstance a toujours lieu par excès.

Propriétés de l'azotate basique de tellure. — L'azotate basique de bioxyde de tellure est un sel très facilement décomposable par l'eau. Il est très hygrométrique; il importe de dessécher soigneusement les flacons qui le renferment, car la très petite quantité d'eau condensée par le verre suffit à produire un commencement de

décomposition, quand on veut analyser le sel, et qu'on le porte à l'étuve pour le débarrasser de l'eau qu'il a absorbé.

A froid, la décomposition est très lente l'eau; enlève l'acide azotique, il reste de l'anhydride tellureux en lamelles et en tables.

Si l'on porte à l'ébullition la décomposition est presque instantanée, la liqueur devient fortement acide, et, en concentrant, on sent nettement l'odeur de l'acide nitrique.

La presque totalité de l'anhydride tellureux reste sous formed'une poudre d'un blanc légèrement jaunâtre,formée d'octaèdres microscopiques.

L'eau dissout, à la faveur de l'acide azotique qu'elle renferme, une trace d'anhydride tellureux, que l'on obtient en évaporant le liquide et calcinant légèrement.

La décomposition est presque complète au bout de quelques instants d'ébullition. Elle est absolument complète si l'on maintient l'ébullition pendant vingt minutes.

Volume d'eau employé.	Poids de sel pris.	TeO^2 obtenu après lessivage et filtration.	TeO^2 restant dissous.	Total.	Quantité calculée de TeO^2.
cc	gr	gr	gr	gr	gr
20	1,698	1,400	0,015	1,415	1,403
30	2	1,640	0,018	1,658	1,653
30	2,51	2,059	0,019	2,078	2,074

Ce mode de décomposition par l'eau nous permet d'expliquer pourquoi un grand nombre d'auteurs indiquent l'anhydride tellureux comme doué d'une faible solubilité.

D'après les circonstances de sa décomposition par l'eau et d'après ce que nous avons dit sur les produits que l'on obtient dans l'attaque du tellure par l'acide azotique, on voit que l'on peut obtenir, d'après la manière dont on a

opéré, et suivant qu'on a ou non lavé le produit obtenu par l'eau, soit de l'azotate basique de bioxyde de tellure, soit un mélange de cet azotate et d'anhydride tellureux.

Si l'on vient à traiter ce mélange par l'eau froide, et qu'au bout d'un instant on essaye de déterminer la réaction de la liqueur au tournesol, le papier reste neutre : la décomposition à froid est tellement lente qu'il n'y a pas encore une proportion appréciable d'acide azotique en liberté.

Si l'on vient à traiter ce mélange ou l'azotate par l'eau tiède, l'acide nitrique est enlevé, ainsi qu'une petite quantité d'anhydride tellureux qui se dissout dans l'eau acidulée par l'acide nitrique : c'est ce qui fait que tous les auteurs ont donné à ce sujet des indications erronées ; l'anhydride tellureux est insoluble, comme nous l'avons démontré, et n'agit pas sur le tournesol parce qu'il est insoluble.

La décomposition à chaud de l'azotate tellureux par l'eau est tellement facile que si l'on vient à placer de l'azotate tellureux sur un filtre, que l'on lave ensuite sur le filtre avec un peu d'eau distillée, et que l'on dessèche à l'étuve, une notable fraction de l'azotate est décomposée, et les vapeurs qui se dégagent exhalent nettement l'odeur de l'acide nitrique.

Action de l'acide azotique sur l'azotate basique de bioxyde de tellure. — L'azotate basique de bioxyde de tellure est soluble dans l'acide azotique, il paraît plus soluble dans l'acide azotique faible que dans l'acide azotique concentré.

$2^{gr},980$ du sel se dissolvent à 100° dans 105^{cc} d'acide faible, de densité 1,10, il n'y a pas de dépôt pendant le refroidissement, mais bien si l'on vient à concentrer.

3^{gr} du sel se dissolvent à 100° dans 115^{cc} d'acide azotique concentré, de densité 1,35.

Par le refroidissement, une partie du sel se dépose, et $1^{gr},800$ seulement reste en solution à 15°.

Comme le sel est insoluble dans l'eau et décomposable par ce liquide, on voit :

1° Que la solubilité à froid de l'azotate tellureux dans un mélange d'acide azotique et d'eau en proportions variables passe par un maximum dépendant de la teneur du liquide en acide azotique. Nous n'avons pas déterminé ce maximum, mais nous en démontrons l'existence.

2° Que, à partir d'une certaine teneur en acide azotique, les solutions nitriques d'azotate basique de bioxyde de tellure doivent être décomposées par l'eau.

Nous avons pris une solution saturée à froid de ce sel dans de l'acide nitrique de densité 1,35 B., que nous avons partagée en fractions de 10^{cc} chacune, qui ont été placées dans des verres séparés, et que nous avons diluées de quantités croissantes d'eau.

50^{cc}, 100^{cc}, 200^{cc}, 300^{cc}, et ainsi de suite, par une addition de 100^{cc} jusqu'à 1^{lit}.

Il n'y a eu aucun dépôt d'anhydride tellureux, même au bout de huit jours.

Nous avons répété la même expérience avec une solution froide et saturée d'azotate tellureux dans de l'acide nitrique de densité 1,10.

Nous résumons dans le Tableau ci-après les résultats obtenus. On avait pris, comme précédemment, un volume de 10^{cc} de solution azotique d'azotate de tellure.

Volume d'eau ajouté.	Dépôt de TeO^2 après
cc	h
475	3
400	6
325	6
250	8
200	8
150	24
100	24
75	Un jour et demi.
60	Deux jours.
50	Quatre jours.
40	Pas de dépôt après quatre jours.

On voit que les solutions peu étendues laissent déposer très lentement l'anhydride tellureux.

L'anhydride se dépose des solutions azotiques en formes autres que celles que nous avons déjà décrites.

Conclusions. — L'ensemble de ces phénomènes nous permet de comprendre ce qui se passe dans l'attaque du tellure par l'acide azotique.

Il se forme, à froid d'abord, un sous-azotate perbasique [(corps α), peut-être même de l'hydrate tellureux], spontanément décomposable à la température ordinaire, en donnant de l'anhydride tellureux cristallisé.

Si la proportion d'acide est considérable, ce corps se dissout d'abord dans la solution nitrique, et il paraît devoir se combiner à l'acide azotique sous l'influence du temps et d'une élévation de température. En effet, la solution, qui abandonne par la dilution dans l'eau un produit β, d'aspect analogue à α, ne donne plus, si la température s'est élevée au-dessus de 30° — 35°, ou si la solution est préparée depuis quelques instants, que de l'anhydride qui se dépose lentement.

Il semble qu'il se forme un autre azotate basique, moins hydraté. Enfin cet autre azotate très basique, sous l'influence de la chaleur ou du temps, abandonne de l'anhydride tellureux, et il se forme alors l'azotate que nous avons décrit.

On remarquera que la combinaison de l'acide azotique avec l'acide tellureux hydraté produit dans l'attaque du tellure par l'acide azotique est fonction du temps et de la température, absolument comme certains phénomènes d'éthérification. Cela tient probablement à la faible affinité de l'acide tellureux formés pour l'acide azotique.

SULFATE BASIQUE DE BIOXYDE DE TELLURE

$(TeO^2)^2, SO^3$.

L'anhydride tellureux se dissout dans l'acide sulfurique chaud, étendu de trois à quatre fois son poids d'eau.

En évaporant la dissolution au bain de sable, le sulfate de bioxyde de tellure se dépose sous forme d'écailles, qui, à la loupe, offrent l'aspect de Tables orthorhombiques (faces p, m, g^1, h^1), g^1, h^1, manquent parfois l'une ou l'autre, et quelquefois toutes les deux.

On sépare les cristaux de sulfate basique de bioxyde de tellure de l'acide sulfurique qui les baigne en les essorant sur une plaque de porcelaine dégourdie.

Avant d'analyser ce sel, il est bon de le débarrasser d'une petite quantité d'acide sulfurique mécaniquement retenue en le chauffant quelques instants à la température de fusion du plomb.

Sa composition est alors exactement représentée par la formule $(TeO^2)^2, SO^3$.

Pour analyser ce sel, il faut procéder à deux opérations distinctes :

1° Dosage du tellure;

2° Dosage de l'acide sulfurique.

1° *Dosage du tellure.* — Le sulfate basique de bioxyde de tellure a été dissous dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique : la quantité d'acide chlorhydrique était juste strictement suffisante pour que le liquide dissolve le sulfate traité. La solution a été additionnée d'acide tartrique pur, pour éviter un dépôt d'hydrate tellureux, et diluée d'une grande quantité d'eau. Le tellure a été précipité par l'acide sulfureux ou le bisulfite de soude, avec les précautions connues.

2° *Dosage de l'acide sulfurique.* — La dissolution très chlorhydrique de sel a été traitée par le chlorure de baryum. Le dépôt de sulfate de baryum recueilli sur un filtre et calciné retient une forte proportion de tellurite de baryum. On l'en débarrasse en le faisant bouillir longtemps avec de l'acide chlorhydrique faible (1 partie d'acide à 18° B., 2 parties d'eau).

Du poids du sulfate de baryum purifié, on déduit celui de l'acide sulfurique.

On peut doser le tellure dans les liqueurs chlorhydriques réunies en se débarrassant de l'excès de chlorure de baryum ajouté par de l'acide sulfurique introduit sans trop d'excès, purifiant comme ci-dessus le sulfate de baryum, ajoutant de l'acide tartrique, diluant de beaucoup d'eau les liqueurs réunies, et traitant par l'acide sulfureux ou le bisulfite de sodium, mais c'est assez incommode : il faut diluer d'une quantité très grande d'eau pour que la réduction du tellure soit complète en présence de la forte proportion d'acide chlorhydrique que renferme la liqueur.

1° 1gr,149 de matière a donné 0gr,728 de tellure; 1,075 de matière a donné 0gr,612 de sulfate de baryum, donnant 0gr,211 d'acide sulfurique.

2° 1gr,032 de matière a donné 0gr,607 de sulfate de baryum correspondant à 0,208 d'acide sulfurique.

Le tellure a été dosé sur le même échantillon, nous avons trouvé 0gr,628, correspondant à 0gr,825 TeO^2.

3° 1gr,167 de matière a donné 0gr,748 de tellure, correspondant à 0gr,944 d'anhydride tellureux TeO^2.

On en déduit les compositions centésimales ci-après :

			Trouvé.		
Corps dosés.	Poids moléculaire.	Calculé.	1.	2.	3.
$2TeO^2$	322	80,10	79,6	79,9	80,06
SO^3	80	19,90	19,7	20,2	
Total	402	100,00	99,3	100,11	

Il est très difficile, dans le dosage de tellure, et dans le dosage de l'acide sulfurique en présence de l'acide tellureux, d'arriver à une certaine précision : nous avons dû faire un certain nombre de dosages préparatoires avec des quan-

tités connues pour déterminer les conditions d'un dosage exact.

Propriétés du sulfate basique de bioxyde de tellure. — Ce sel est décomposé très lentement par l'eau froide, rapidement et à peu près complètement par l'eau bouillante, l'eau enlève l'acide sulfurique et un peu de TeO^2, et il reste de l'anhydride tellureux cristallisé en octaèdres microscopiques.

Nous n'avons fait aucune étude particulière de ce phénomène : cette étude ne présentait pas l'intérêt particulier qu'offre l'étude analogue par l'azotate de tellure.

Jusqu'à présent on n'avait décrit aucun sulfate de tellure cristallisé : Berzélius avait signalé, sans l'analyser, le produit de l'action de l'acide sulfurique en excès sur le tellure.

On attribue à ce composé, sans trop de preuves, la formule $TeO^2(SO^3)^2$ (Berzélius et Magnus, *Poggendorff Annalen*, t. X, p. 491).

Ils le décrivent comme un corps amorphe, terreux. C'est probablement le composé que nous décrivons, encore à l'état amorphe, et souillé d'acide en excès.

Le sel cristallisé que l'on a décrit plus haut se comporte, sous l'action de la chaleur, absolument comme le sulfate obtenu par Berzélius.

Nous avons préparé un certain nombre de sels de tellure que nous étudions en ce moment.

Prochainement nous donnerons à ce sujet une suite au présent Mémoire.

A. Note sur une méthode de purification du tellure.

On peut purifier le tellure sans avoir besoin de le transformer en sulfosel sodique.

Quand on a affaire à du tellure par trop impur, tel

que celui qu'on obtient dans le traitement du minerai de tellure au laboratoire, on peut attaquer ce corps par l'acide nitrique de manière à obtenir de l'azotate basique de tellure. Le cuivre et les autres métaux sont également attaqués.

On concentre la solution nitrique à une douce chaleur : l'azotate de bioxyde de tellure cristallise, les autres corps restent dans les eaux mères (notamment le cuivre.)

Le sel de tellure est longuement traité par l'eau bouillante, et l'anhydride tellureux obtenu est ensuite traité par la quantité d'acide chlorhydrique chaud strictement suffisante pour le dissoudre.

Le tellure est ensuite précipité de sa solution chlorhydrique par le bisulfite de sodium. Un seul traitement le donne dans un état de pureté suffisant.

Une deuxième transformation en nitrate donne de l'anhydride tellureux qui se dissout dans le sulfure de sodium sans laisser de résidu appréciable.

Quand le tellure renferme de notables quantités de bismuth, il est indispensable de les séparer par l'action de sulfures alcalins ou du sulfhydrate d'ammoniaque.

B. Note sur l'état des connaissances actuelles sur le tellure.

L'azotate de tellure paraît avoir été entrevu par les prédécesseurs de Berzélius : Thenard le signale dans son Traité de Chimie (*loc. cit.*).

« Ce sel s'obtient, dit-il, en dissolvant le tellure dans l'acide azotique et évaporant convenablement la dissolution; cette solution est limpide et donne lieu à de longs prismes qui se rassemblent en barbes de plume. »

Les expressions mêmes de Thenard prouvent que ce sel a été à peine étudié : il ne donne à son sujet aucune indication bibliographique.

Au moment où nous avons rédigé le présent Mémoire, nous n'avions pas connaissance de ce passage de Thenard.

Thenard renvoie plus loin à l'article *Addition*, vol. V, pour un Mémoire de Berzélius, qui venait de paraître aux *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII : ce Mémoire est une traduction du travail de Berzélius, publié quelque temps auparavant dans les *Poggendorff Annalen* (Bd. 32, n° 37-42, 1834).

Dans ce Mémoire, Berzélius dit expressément : « *Nitrate d'oxyde de tellure*. Il n'existe qu'en dissolution, l'acide nitrique convertit l'acide tellureux en peu de temps en la modification α (anhydride tellureux), et la combinaison est détruite en même temps que lui). »

Le Dictionnaire de Wurtz, l'Encyclopédie chimique de Fremy, aucun des récents Ouvrages didactiques, ne signale même l'existence de l'azotate basique de bioxyde de tellure, qui ne paraît avoir été qu'entrevu avant Berzélius, et que les travaux de ce savant ont fait en quelque sorte rayer des Ouvrages classiques.

On a vu plus haut la cause de cette omission.

PREMIER ESSAI DE THÉORIE DES LIQUIDES;

Par M. P. DE HEEN,
Membre correspondant de l'Académie royale de Belgique.

Dès l'origine de la fondation de la Chimie et de la Physique moléculaire, les penseurs se sont plu à assimiler les atomes et les molécules aux astres qui gravitent dans l'espace. Comme les corps célestes, ces corpuscules s'attirent mutuellement, et l'intensité des forces qui les sollicitent

diminue à mesure que la distance qui les sépare devient plus considérable.

Cependant, bien que la réalité du fait que nous venons d'énoncer ait été reconnue depuis longtemps, les savants ne semblent pas avoir réussi à exprimer d'une manière mathématique la loi des attractions moléculaires en fonction de la distance.

Dans ce qui va suivre nous allons développer les idées que notre bonne fortune semble nous avoir suggérées à ce sujet; idées dont nous voyons chaque jour la probabilité s'accroître, grâce aux déductions nouvelles qu'elles nous fournissent, et aussi grâce aux faits nouveaux qui chaque jour nous permettent d'effectuer de nouvelles vérifications.

Cependant nous aurions préféré reculer encore le moment de cette publication, qui doit résumer une partie de nos vues sur la constitution de la matière; nous aurions voulu accroître encore le nombre de faits nouveaux que nos expériences actuelles nous promettent. Mais des circonstances qui ne dépendent pas de notre volonté nous obligent à présenter, dès à présent, nos idées dans leur ensemble.

Avant d'aborder l'étude que nous nous proposons de faire, il importe de rappeler brièvement les idées reçues, concernant la constitution intime des solides des liquides et des gaz.

Ainsi qu'on le sait, ces derniers corps sont généralement constitués par des molécules isolées, telles qu'elles sont conçues par les chimistes, bien que dans quelques cas la loi d'Avogadro et d'Ampère nous indique que les molécules des gaz sont elles-mêmes formées par l'assemblage de 2, 3, 4, ... molécules. Afin d'éviter plus tard toute confusion, nous avons donné le nom de *molécules gazogéniques* aux molécules qui constituent les gaz et les vapeurs.

Pour ce qui concerne les liquides et les solides, il est aujourd'hui universellement admis que ces corps ne sont pas formés par la simple juxtaposition des molécules *gazogéniques,* mais qu'au contraire ces molécules se soudent en nombre plus ou moins grand pour former des systèmes qui constituent en réalité des molécules d'un ordre nouveau. Nous avons donné à ces molécules les noms de *molécules liquidogéniques* ou *solidogéniques,* suivant que nous avons à considérer des liquides ou des solides ([1]).

Ces notions préliminaires étant acceptées, il est facile de reconnaître que la chaleur spécifique d'un liquide représente en réalité une grandeur plus complexe qu'on ne l'avait admis jusqu'à ce jour; elle se compose de quatre termes distincts :

1° D'une quantité de chaleur C simplement employée à chauffer le liquide ou, en d'autres termes, à accroître son énergie actuelle;

2° D'une quantité de chaleur D employée à écarter les centres de gravité des *molécules liquidogéniques ;*

3° D'une quantité de chaleur d destinée à écarter les *molécules gazogéniques* qui composent la *molécule liquidogénique*, quantité de chaleur à laquelle nous avons donné le nom de *chaleur latente de dissociation* PHYSIQUE;

4° D'une quantité de chaleur δ employée à écarter les atomes et les groupements d'atomes qui constituent la *molécule gazogénique*, quantité de chaleur que nous avons désignée sous le nom de *chaleur latente de dissociation* CHIMIQUE ([2]).

([1]) Les personnes désireuses de connaître les motifs qui ont conduit les chimistes à admettre cet état de polymérisation dans les liquides et dans les solides liront avec intérêt l'étude de Chimie moléculaire publiée par M. L. Henry. (*Voir* les *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*, 1878-1879; p. 267.)

([2]) « M. Berthelot se montre très explicite dans sa *Mécanique chimique*,

Lorsque les atomes et les molécules sont amenés par l'action de la chaleur à un écartement limite qui varie avec la nature du corps, on assiste à une *dissociation chimique* ou *physique,* suivant qu'il y a rupture de la molécule *gazogénique* ou *liquogénique*. La rupture de la molécule liquogénique, lorsqu'elle est complète, détermine la vaporisation du liquide, mais il se peut également que ce phénomène se produise d'une manière incomplète, les variations de température déterminant seulement des états d'équilibre différents en faisant simplement varier la masse des *molécules liquidogéniques*. Lorsque ce cas se produit, ce dont il est facile de s'assurer par l'étude des propriétés physiques, nous disons que le liquide est *physiquement instable*.

Examinons maintenant les lois que ces considérations nous ont permis de dévoiler.

Nous démontrerons plus loin que, *pour les liquides, à d'égaux accroissements de température correspondent aussi des travaux égaux de dilatation.*

Ceci étant admis, supposons que les molécules [1] s'atti-

» au sujet de l'existence de ces travaux (t. I, p. 443); ce savant chimiste » dit..... la force vive de translation croît proportionnellement à la température absolue. L'accroissement de la chaleur moléculaire des gaz, » tant à volume constant qu'à pression constante, est donc due principalement aux travaux intérieurs et à l'accroissement des forces vives de » rotation et de vibration.

» En d'autres termes, la molécule du gaz composé tourne et vibre de » plus en plus vite : à mesure que sa température s'élève, ses parties constituantes s'écartent les unes des autres, et le système tout entier se déforme. Par suite, les arrangements des particules élémentaires qui assuraient la stabilité de l'ensemble disparaissent par degré et d'une façon » toujours plus marquée, jusqu'au moment où l'équilibre se détruit, le » système se brise et la molécule éprouve une décomposition proprement » dite. »

Voir également notre Mémoire couronné par l'Académie royale de Belgique, le 16 décembre 1882, Chapitre : *Chaleur spécifique*.

(1) Actuellement il est impossible d'établir si la dilatation est due au simple écartement des *molécules liquidogéniques* ou bien si, au contraire,

xent réciproquement en raison inverse de la $n^{\text{ième}}$ puissance de la distance et désignons par f et par f' les forces qui sollicitent celles-ci les unes vers les autres, lorsque les distances qui les séparent sont respectivement a et a', nous aurons

$$\frac{f}{f'} = \frac{a'^n}{a^n}.$$

D'autre part, si nous désignons par $\frac{da}{dt}$ la variation de la distance a pour un accroissement de température de 1°, et par $\frac{da'}{dt'}$ une valeur semblable correspondant à a', nous aurons

$$f\frac{da}{dt} = f'\frac{da'}{dt'} = f''\frac{da''}{dt''} = \ldots$$

Combinant ces deux relations, il vient

$$\frac{\frac{da}{dt}}{\frac{da'}{dt'}} = \frac{a^n}{a'^n}.$$

Afin d'appliquer cette formule aux liquides, substituons la considération des volumes à celle des grandeurs linéaires, et désignons par V le volume correspondant à la longueur a et par $\frac{dV}{dt}$ l'accroissement de volume pour un accroissement de température de 1°.

---

ces molécules continuent à rester en contact. L'écartement de leurs centres de gravité serait dû, dans ce cas, à l'accroissement de leur volume. Nous établirons plus loin, lorsque nous nous occuperons de la chaleur de vaporisation, que cette dernière manière de voir est celle qui doit être acceptée et que l'accroissement de volume d'un liquide sous l'action de la chaleur est dû à l'écartement des *molécules gazogéniques*.

Si l'on se rappelle que

$$\frac{dV}{dt} = 3\,\frac{da}{dt},$$

on peut écrire

$$\frac{\dfrac{dV}{dt}}{\dfrac{dV'}{dt'}} = \frac{V^{\frac{n}{3}}}{V'^{\frac{n}{3}}}.$$

Admettons maintenant que $\frac{dV'}{dt'}$ représente le coefficient de dilatation élémentaire α à la température 0°, et posons $V' = 1$. La relation précédente s'écrira alors sous la forme simple

(1) $$\frac{dV}{dt} = \alpha V^{\frac{n}{3}}.$$

Cette équation nous a permis d'établir que n est une constante sensiblement égale à 7, ou, en d'autres termes, que *les molécules s'attirent en raison inverse de la septième puissance de la distance.*

Notre formule devient donc

(2) $$\frac{dV}{dt} = \alpha V^{2,333}.$$

Dans le Tableau ci-après nous allons vérifier jusqu'à quel point cette hypothèse s'accorde avec les faits. Nous comparerons les valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées à l'aide de notre formule aux valeurs de $\frac{dV}{dt}$, calculées à l'aide des formules empiriques exprimant directement les observations des physiciens.

Substances et formules exprimant les variations de volume avec la température.	Tempé-ratures.	Volumes.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ observées.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées.
	o			
Acide formique :	0	1,00000	0,000993	»
$V = 1 + 0,0009927t + 0,00000062514t^2$	50	1,05134	0,001100	0,001116
$+ 0,0000000005965t^3$ (Kopp).	100	1,11148	0,001296	0,001270
Acide acétique :	0	1,00000	0,001057	»
$V = 1 + 0,001057t + 0,00000018323t^2$	50	1,05451	0,001150	0,001196
$+ 0,00000000096436t^3$ (Kopp).	100	1,11710	0,001383	0,001370
Acide butyrique :	0	1,00000	0,001026	»
$V = 1 + 0,0010273t + 0,00000083761t^2$	100	1,11441	0,001300	0,001321
$+ 0,0000000034693t^3$ (Pierre).	150	1,18440	0,001511	0,001522
Bichlorure de carbone :				
$V = 1 + 0,00100026t + 0,000000328t^2$	0	1,00000	0,001003	»
$+ 0,00000001593t^3$ (0-75°) (Pierre).	50	1,05294	0,001155	0,001134
$V = 1 + 0,0009208t + 0,00000340t^2$	100	1,11601	0,001299	0,001296
$- 0,0000001008t^3$ (75-117°).				
Acide valérique :	0	1,00000	0,001048	»
$V = 1 + 0,0010476t - 0,000000240t^2$	100	1,11061	0,001270	0,001331
$+ 0,0000000082466t^3$ (Kopp).	150	1,17540	0,001532	0,001517
Tétrachlorure de carbone :				
$V = 1 + 0,0011838t + 0,000000399t^2$	0	1,00000	0,001184	»
$+ 0,0000001351t^3$ (Pierre).	60	1,07719	0,001440	0,001410
Chlorure de titane :	0	1,00000	0,000943	»
$V = 1 + 0,00094257t + 0,000001346t^2$	100	1,10860	0,001238	0,001200
$+ 0,000000000888t^3$ (Pierre).	136	1,15532	0,001357	0,001320
Chlorure de soufre :	0	1,00000	0,000959	»
$V = 1 + 0,0009591t + 0,0000030185t^2$	50	1,04895	0,001052	0,001072
$+ 0,000000007318t^3$ (Kopp).	100	1,10361	0,001191	0,001210
Bromure de phosphore :				
$V = 1 + 0,0008472t + 0,0000004367t^2$	0	1,00000	0,000847	»
$+ 0,0000000002528t^3$ (0°-100°).	100	1,09432	0,001010	0,001045
$V = 1 + 0,00082427t + 0,00000091431t^2$	150	1,17289	0,001149	0,001169
$+ 0,00000000055t^3$ (100-175°) (Pierre).				
Chlorure d'arsenic :	0	1,00000	0,000979	»
$V = 1 + 0,0009791t + 0,0000009669t^2$	100	1,10935	0,001226	0,001247
$+ 0,0000000017777t^3$ (Pierre).	133,8	1,15259	0,001333	0,001363
Tétrachlorure d'étain :	0	1,00000	0,001133	»
$V = 1 + 0,0011328t + 0,0000009117t^2$	50	1,05987	0,001281	0,001297
$+ 0,00000000758t^3$ (Pierre).	100	1,12998	0,001541	0,001510
Sulfure de carbone :				
$V = 1 + 0,0011257t + 0,000001715t^2$	0	1,00000	0,001126	»
$+ 0,0000000012117t^3$ (Muncke).	60	1,07398	0,001344	0,001330

Substances et formules exprimant les variations de volume avec la température.	Températures.	Volumes.	Valeurs de $\frac{d}{d}$ observées.	ca
Succinate d'éthyle :	0°	1,00000	0,001009	
$V = 1 + 0{,}001009\,t + 0{,}00000033283\,t^2$	100	1,10939	0,001231	0,
$+ 0{,}0000000051701\,t^3$ (Kopp).	150	1,17626	0,001458	0,
Cymène :	0	1,00000	0,000941	
$V = 1 + 0{,}0009406\,t + 0{,}00000038085\,t^2$	100	1,10273	0,001163	0,
$+ 0{,}0000000048667\,t^3$ (Pierre).	150	1,16606	0,001383	0,
Toluate d'éthyle :	0	1,00000	0,0008109	
$V = 1 + 0{,}0008109\,t + 0{,}00000064016\,t^2$	100	1,08893	0,0009677	0,
$+ 0{,}0000000014376\,t^3$ (Kopp).	200	1,19927	0,001240	0,
Benzoate d'éthyle :	0	1,00000	0,0009310	
$V = 1 + 0{,}000931\,t - 0{,}00000006343\,t^2$	200	1,22376	0,001506	0,
$+ 0{,}000000004993\,t^3$ (Kopp).				
Aniline :	0	1,00000	0,0008173	
$V = 1 + 0{,}0008173\,t + 0{,}0000009191\,t^2$	100	1,09155	0,001020	0,
$+ 0{,}00000000062784\,t^3$ (Kopp).	150	1,14539	0,001135	0,
Oxalate d'éthyle :	0	1,00000	0,001069	
$V = 1 + 0{,}0010688\,t + 0{,}0000008417\,t^2$	100	1,12004	0,001379	0,
$+ 0{,}0000000047255\,t^2$ (Kopp).	150	1,19522	0,001641	0,
Carbonate d'éthyle :	0	1,00000	0.001171	
$V = 1 + 0{,}0011711\,t + 0{,}00000052596\,t^2$	100	1,13221	0,001572	0,
$+ 0{,}0000000098521\,t^3$ (Kopp).				
Valérate d'amyle :	0	1,00000	0,001032	
$V = 1 + 0{,}0010317\,t + 0{,}00000083254\,t^2$	160	1,19875	0,00164	80,
$+ 0{,}0000000076898\,t^3$ (Kopp).				
Benzine :	0	1,00000	0,001176	
$V = 1 + 0{,}00117626\,t + 0{,}0000012777\,t^2$	80	1,10634	0,001532	0,
$+ 0{,}0000000008065\,t^3$ (Kopp).				
Bisulfure de méthyle :	0	1,00000	0,001017	
$V = 1 + 0{,}00101705\,t + 0{,}0000015760\,t^2$	100	1,11937	0,001338	0,
$+ 0{,}0000000019072\,t^3$ (Pierre).				
Benzoate de méthyle :	0	1,00000	0,0008939	
$V = 1 + 0{,}0008939\,t + 0{,}0000008529\,t^2$	100	1,10051	0,001142	0,
$+ 0{,}0000000025936\,t^3$ (Kopp).	150	1,16202	0,001324	0,
Nitrobenzine :	0	1,00000	0,0008263	
$V = 1 + 0{,}0008263\,t + 0{,}0000005225\,t^2$	100	1,08923	0,0009721	0,
$+ 0{,}000000001378\,t^3$ (Kopp).	150	1,14035	0,0001076	0,
Cyanure de phényle :	0	1,00000	0,0009338	
$V = 1 + 0{,}0009338\,t + 0{,}00000030722\,t^2$	100	1,10225	0,001169	0,
$+ 0{,}0000000057960\,t^3$ (Kopp).				
Benzoate d'amyle :	0	1,00000	0,000825	
$V = 1 + 0{,}00082495\,t + 0{,}00000073035\,t^2$	100	1,09108	0,001009	0,
$+ 0{,}0000000012833\,t^3$ (Kopp).	150	1,14450	0,001131	0,

Substances et formules exprimant les variations de volume avec la température.	Températures.	Volumes.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ observées.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées.
Alcool benzylique : $V = 1 + 0,0007873t + 0,000000513t^2 + 0,000000002725t^3$ (Kopp).	0°	1,00000	0,000787	»
	100	1,08658	0,000971	0,000956
	150	1,13883	0,001124	0,001070
Chlorure de benzoyle : $V = 1 + 0,0008589t + 0,0000004422t^2 + 0,0000000002714t^3$ (Kopp).	0	1,00000	0,000859	»
	100	1,09303	0,001029	0,001057
	150	1,14794	0,001175	0,001185
Salicylate de méthyle : $V = 1 + 0,0008436t + 0,0000004008t^2 + 0,00000000215505t^3$ (Kopp).	0	1,00000	0,000844	»
	100	1,09092	0,001000	0,001034
	150	1,14567	0,001136	0,001159
Chlorure d'éthylène trichloré : .... (Pierre.)	0	1,00000	0,000899	»
	70	1,07056	0,002054	0,001055
	100	1,10396	0,001169	0,001133
Chlorure d'éthyle monochloré : .... (Pierre).	0	1,00000	0,001056	»
	114,2	1,1409	0,001432	0,001436
Iodure d'amyle : $V = 1 + 0,0009650t + 0,0000012314t^2 + 0,0000000002411t^3$ (Pierre).	0	1,00000	0,000965	»
	100	1,11122	0,001284	0,001243
Térébène : $V = 1 + 0,00089655t + 0,000002036t^2 + 0,000000007484t^2$ (0°-80°). $V = 1 + 0,00087925t + 0,0000008095t^2 - 0,000000001726t^3$(80-157°) (Pierre)	0	1,00000	0,000896	»
	100	1,10429	0,001189	0,001130
	161	1,18116	0,001327	0,001322
Cuminol : $V = 1 + 0,0008415t + 0,0000002222t^2 + 0,0000000034843t^3$ (Kopp).	0	1,00000	0,000842	»
	100	1,08985	0,001000	0,001028
	200	1,20505	0,001347	0,001300
Iodure d'éthyle (1) **:** $V = 1 + 0,0011427\tau + 0,000002267\tau^2$ (De Heen).	0	1,00000	0,001143	»
	50	1,06280	0,001369	0,001330
Iodure de butyle : $V = 1 + 0,0010105\tau + 0,000001839\tau^2$ (De Heen).	0	1,00000	0,001010	»
	50	1,05512	0,001194	0,001147
Propionate d'amyle : $V = 1 + 0,001055\tau + 0,000001803\tau^2$ (De Heen).	0	1,00000	»	»
	50	1,05726	0,001235	0,001202

(1) Nous n'avons pas cru utile de faire usage d'un plus grand nombre d'observations personnelles, car les variations de volume ont été observées dans des limites de température trop restreintes pour pouvoir établir des arguments sérieux en faveur de notre hypothèse. Rappelons que l'origine des températures est comptée à partir de 13° C.

La concordance de ces chiffres est d'autant plus remarquable que, comme on pourra s'en convaincre par la suite, la moindre erreur d'observation entraîne une variation considérable de la valeur de $\frac{dV}{dt}$.

Nous allons examiner maintenant comment, en admettant notre hypothèse, il sera possible de déterminer quels sont les liquides qui, par suite d'un accroissement de température, subissent le phénomène de la *dépolymérisation* ou de la *dissociation physique*. On sait que le dédoublement des molécules donne *généralement* lieu à un accroissement de volume de la substance où il se produit. M. Spring a mis ce fait en évidence pour les solides. En étudiant la dilatabilité des aluns ([1]), ce physicien a constamment observé que le volume de ces corps croît régulièrement jusqu'à la température à laquelle on observe des indices de dissociation ; à partir de ce moment, le volume croît avec une rapidité tout à fait anormale.

Le même phénomène devant se manifester *généralement* pour les liquides chez lesquels cette *dissociation physique* se produit, les variations de volume qu'éprouvent ces corps avec la température ne seront plus soumises à la loi simple que nous avons énoncée plus haut, mais le volume variera au contraire plus rapidement que celle-ci ne l'indique. Dans ces conditions, la valeur de $\frac{dV}{dt}$, calculée à l'aide de notre formule, fournira des résultats trop faibles. En effet, supposons que le liquide passe du volume V_0 au volume V_t sans se dissocier, mais qu'à partir de la température t ce phénomène commence à se produire, la courbe b exprimera les variations de volume du liquide qui se dissocie à mesure que la température s'élève, tandis

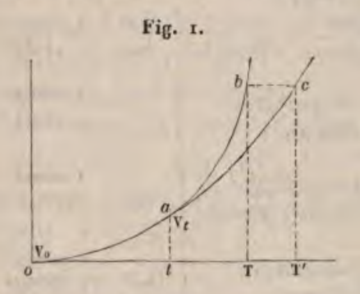
---

([1]) Voir les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3e série, t. III, 882.

que la courbe *ac* exprime les volumes dans l'hypothèse où la dissociation n'aurait pas eu lieu. Si donc pour une température T nous voulions calculer la valeur de $\frac{dV}{dt}$ se rapportant au liquide se dissociant, nous obtiendrions, d'après notre loi, la valeur de $\frac{dV}{dt}$ correspondant à la température T′ et au liquide supposé stable. L'examen de la figure permet de constater immédiatement que la valeur de $\frac{dV}{dt}$ est plus grande au point *b* qu'au point *c*.

Nous pouvons maintenant vérifier jusqu'à quel point les *molécules liquidogéniques* résistent à l'action de la chaleur, et si, dans le voisinage du point critique, elles ne subissent pas un commencement de dissociation physique.

Fig. 1.



Voici les résultats que nous avons obtenus en nous servant des expériences de M. Drion :

Substances.	Températures.	Volumes.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ observées.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées.
Éther chlorhydrique.	0°	1,000	0,001482	0,002911
	130	1,35540	0,003540	
Acide hypoazotique.	0	1,0000	0,001445	0,002141
	90	1,18365	0,003081	
Acide sulfureux....	0	1,0000	0,001734	0,004352
	130	1,48365	0,009571	

L'inspection de ce Tableau nous permet de conclure que

la *dissociation physique* est notable dans le voisinage du point critique. En effet, les valeurs calculées de $\frac{dV}{dt}$ sont beaucoup plus faibles que les valeurs observées.

Dans le courant de nos recherches, nous avons rencontré quelques liquides qui semblent subir la dissociation à des températures fort éloignées encore de la température critique. Voici ces résultats :

Substances et formules exprimant les variations de volume avec la température.	Températures.	Volumes.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ observées.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées.
Mercaptan amylique : $V = 1 + 0,0010325\,t + 0,0000017 26\,t^2 + 0,00000000153 18\,t^3$ (Kopp).	0	1,00000	0,001032	»
	100	1,12204	0,001424	0,001320
Sulfocyanure de méthyle : .... (Pierre).	0	1,00000	0,000970	»
	100	1,11782	0,001384	0,001258
Dibutyle : $V = 1 + 0,0012125\,t + 0,0000002793\,t^2 + 0,000000016297\,t^3$ (Kopp).	0	1,00000	0,001212	»
	100	1,14035	0,001757	0,001648
Bromure d'amyle : $V = 1 + 0,0010709\,t + 0,00000085445\,t^2 + 0,00000000764\,t^3$ (80°-120°) (Pierre).	0	1,00000	0,001071	»
	100	1,12328	0,001471	0,001341
Chlorure d'amyle : $V = 1 + 0,0011715\,t + 0,0000005008\,t^2 + 0,0000000013537\,t^3$ (Pierre).	0	1,00000	0,001171	»
	100	1,13569	0,001677	0,001576
Éther éthyl-propargylique : $V = 1 + 0,001217\,\tau + 0,0000036\,\tau^2$ (De Heen).	0	1,00000	0,001217	»
	50	1,06985	0,001577	0,001425
Alcool propargylique : $V = 1 + 0,0009163\,\tau + 0,000001923\,\tau^2$ (De Heen).	0	1,00000	0,009163	»
	60	1,06190	0,001147	0,001049

A priori, on serait tenté d'admettre immédiatement le phénomène de la dissociation physique pour chacun de ces liquides ; cependant il importe de ne se prononcer ici qu'avec une grande circonspection. En effet, d'une part, nous avons déjà dit qu'une faible erreur d'observation peut provoquer des divergences considérables entre les valeurs calculées de $\frac{dV}{dt}$ calculées et les valeurs observées ;

d'autre part, nous avons eu l'occasion de constater que les liquides qui ne sont pas à l'état de pureté se comportent comme les liquides à l'état de dissociation. A ce sujet, signalons l'exemple suivant. D'après les observations que Kopp a faites sur le butyrate de méthyle, le coefficient de dilatation de ce liquide serait égal, à 100°, à 0,001852, alors que les observations de M. Pierre lui assignent seulement une valeur égale à 0,001756, ce qui est sensiblement conforme à la théorie. Il est donc évident que c'est ici un défaut de pureté qui a provoqué cette divergence et non pas une dissociation. Quoi qu'il en soit, il faut cependant admettre que les écarts observés pour les composés propargyliques sont dus à une dissociation véritable : ces corps m'ayant été fournis à l'état de pureté parfaite, grâce à l'obligeance de M. L. Henry ; de plus l'instabilité physique de ces corps se trouve corroborée par d'autres propriétés.

Avant d'abandonner les considérations qui se rapportent à la *dissociation physique*, faisons remarquer que si, comme nous venons de le voir, ce phénomène est généralement accompagné d'un accroissement de volume, ce fait n'est cependant pas exempt d'exceptions. Le liquide le plus répandu nous en offre un exemple frappant. L'accroissement de volume que l'eau éprouve sous l'action de la chaleur est non seulement moindre qu'il ne le serait pour un liquide normal, mais encore le volume croît par suite d'un abaissement de température, à partir de 4°. Ce phénomène ne peut s'expliquer qu'en admettant que ce liquide occupe un volume d'autant plus considérable que les molécules *liquidogéniques* qui le constituent sont elles-mêmes plus complexes. L'accroissement de volume dû à cette cause serait tellement accentué qu'il l'emporterait sur la diminution de volume que ce liquide devrait éprouver du chef d'une diminution de température.

Cette manière de voir est vérifiée par la diminution de

densité de l'eau, lorsqu'elle se congèle, c'est-à-dire lorsque les molécules *liquidogéniques* ont acquis leur maximum de complexité. Telles sont, en résumé, les vues que nous avons émises en 1879 à ce sujet [1].

Reprenons l'équation (1) et posons $\frac{n}{3} = m$, nous aurons alors

$$\frac{dV}{dt} = \alpha V^m$$

ou encore, en multipliant les deux termes par dt,

$$V^{-m} dV = \alpha dt.$$

En intégrant les membres séparément, on obtient

$$\frac{V^{-m+1}}{-m+1} = \alpha t + C.$$

Si maintenant on détermine la constante C en faisant dans cette équation $t = 0$, ce qui suppose $V = 1$, on trouve finalement

(3) $$V = \sqrt[1-m]{1 + (1-m)\alpha t},$$

expression que l'on peut encore mettre sous la forme

(4) $$V = \sqrt[m-1]{\frac{1}{1-(m-1)\alpha t}}.$$

La discussion de cette formule nous conduit à une conclusion bien remarquable. En effet, supposons pour un instant $m < 1$. S'il en est ainsi, l'expression (3) nous montre que V croîtra indéfiniment avec la température sans jamais atteindre l'infini. Mais, si au contraire on a $m > 1$, la formule (4) nous indique non moins clairement qu'il existe une valeur de t pour laquelle V devient égal à l'infini.

(1) *Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique*, t. XXXI; 1880, in-8°. *Voir* le chapitre concernant la constitution intime de l'eau dans notre Mémoire *Sur la dilatabilité des liquides*.

C'est le cas dans lequel nous nous trouvons, car nous avons admis $m = 2,333\ldots$. Cette conséquence peut encore s'exprimer en disant qu'*il existe pour tout liquide une température à laquelle le volume de celui-ci devient égal à l'infini.* A ce moment l'état liquide fait donc place à l'état gazeux, et il n'est pas sans intérêt de remarquer que cet état ne saurait exister si les molécules s'attiraient par exemple en raison inverse du carré de la distance. En effet, nous aurions dans ce cas

$$m = \frac{2}{3} \quad \text{ou} \quad m < 1.$$

Notre équation nous permet donc de déterminer la température critique d'un liquide : il suffit de supposer $V = \infty$, condition qui est satisfaite dans l'équation (4), en posant

$$1 - (m - 1)\alpha t = 0,$$

équation qui donne

$$t = \frac{1}{1,333\ldots\alpha}. \tag{5}$$

Telle serait la valeur réelle de la température critique, si des circonstances sur lesquelles nous reviendrons plus loin n'abaissaient sensiblement cette température.

En terminant, nous vérifierons directement le degré d'exactitude de notre formule

$$V = \sqrt[m-1]{\frac{1}{1 - (m - 1)\alpha t}} = \sqrt[1,333]{\frac{1}{1 - 1,333\alpha t}}. \tag{6}$$

Il suffit de déterminer α pour une valeur de t et de V obtenue par l'expérience, ensuite de comparer pour diverses températures les valeurs de V calculées aux valeurs observées.

Voici le résultat de cette vérification :

Substances.	Températures.	Volumes calculés.	Volumes observés.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ calculées.	Valeurs de $\frac{dV}{dt}$ observées.
Benzoate d'amyle....	0°	1,00000	1,00000	0,0008237	0,0008249
	50	1,04326	1,04324		
	100	1,09109	1,09108		
	115	1,14455	1,14455		
Nitrobenzine........	0	1,00000	1,00000	0,0008078	0,0008265
	50	1,04240	1,04279		
	100	1,08923	1,08923		
	150	1,14128	1,14035		
Chlorure de soufre...	0	1,00000	1,00000	0,0009238	0,0009594
	30	1,02864	1,02900		
	50	1,04882	1,04895		
	70	1,06996	1,06983		
	100	1,10361	1,10361		
Chlorure d'amyle....	0	1,00000	1,00000	0,0011709	0,0011715
	30	1,03492	1,03596		
	50	1,06289	1,06150		
	70	1,08908	1,08910		
	100	1,13570	1,13570		
Dibutyle............	0	1,00000	1,00000	0,0012047	0,0012125
	30	1,03773	1,03706		
	50	1,06481	1,06336		
	70	1,09332	1,09183		
	100	1,14035	1,14035		

Ces chiffres permettent de constater combien le premier procédé de vérification était délicat, car on remarquera que les chlorures d'amyle et de butyle se trouvent parmi les corps que nous avons considérés comme donnant des résultats en désaccord avec notre loi.

Enfin il n'est pas sans intérêt de remarquer que la loi de la dilatation des gaz n'est qu'un cas particulier de notre formule générale. En effet, si nous concevons que les molécules soient tellement écartées les unes des autres que leurs actions réciproques puissent être considérées comme négligeables, nous pourrons poser $m = 0$ et la formule (4) deviendra

$$V = 1 + \alpha t, \tag{7}$$

expression qui, comme on le sait, représente la loi de dilatation des gaz.

Telles sont les idées que nous avons émises en 1882 dans un travail publié par l'Académie royale de Belgique [1]. Nous croyons utile de faire ici une remarque. M. Mendeleeff [2] a admis tout dernièrement que les variations de volume que les liquides éprouvent avec la température peuvent se représenter par la formule

$$V = (1 - \alpha t)^{-1}.$$

Or cette équation est renfermée dans notre formule générale, il suffit d'y faire $n = 6$. La seule divergence qui existe entre nous repose donc sur la fixation d'un coefficient.

Dans ce qui va suivre nous allons chercher de nouvelles preuves en faveur de notre théorie, en nous basant sur l'étude des phénomènes capillaires.

Mais, avant d'aborder ce sujet, il importe de donner une définition rigoureuse de la couche superficielle. Jusqu'ici on a trouvé suffisant d'admettre que l'épaisseur de celle-ci représente la grandeur du *rayon d'activité moléculaire*. Or c'est là une définition vague; en effet admettons, comme nous l'avons fait, que les molécules s'attirent en raison inverse d'une puissance déterminée de la distance; s'il en est ainsi, le rayon d'activité doit en réalité être considéré comme illimité, et, si nous admettons une limite pratique au delà de laquelle l'action moléculaire devient négligeable, il devient absolument impossible de la fixer. C'est pour cette raison que nous avons préféré prendre comme point de départ les effets de cette force, au lieu de partir de la considération de la force elle-même; ce moyen per-

---

(1) *Voir* les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3e série, t. IV, n° 12; 1882.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, juin 1884.

mettra de définir le point où celle-ci peut être considérée comme négligeable.

Je pense inutile de reproduire ici la démonstration classique de l'accroissement de la pression moléculaire avec la profondeur; qu'il me suffise seulement de rappeler que cet accroissement entraîne comme conséquence que les distances des centres des molécules diminuent avec la profondeur. Mais cette diminution n'est sensible que jusqu'à une certaine profondeur limite. Plus loin la distance moyenne des molécules devient constante. Cette profondeur limite représente l'épaisseur de la couche que nous désignons sous le nom de *couche superficielle*. Remarquons ici que, contrairement à l'opinion générale, l'épaisseur de cette couche n'est pas nécessairement constante, elle varie par exemple lorsque la température change, contrairement à ce qu'exige l'hypothèse d'un rayon d'activité invariable. En effet une même variation de pression peut produire des effets sensibles dans certaines circonstances, alors que dans d'autres elle n'en produit pas, ces effets dépendant de la résistance qu'offrent les molécules à leur rapprochement. Nous admettrons que cette couche renferme sensiblement le même nombre de molécules pour des températures comprises entre 0° et 100°. Nous nous rapprochons ainsi beaucoup de la vérité ; car, si d'une part la pression exercée par ces molécules diminue par suite de l'accroissement de leur distance réciproque ; d'autre part, l'accroissement de cette distance rend l'effet de cette pression plus sensible, ainsi que l'accroissement de compressibilité avec la température permet du reste de le constater.

Désignons par A_0 et A_t les valeurs de la tension superficielle aux températures 0 et t° ou, en d'autres termes, des valeurs proportionnelles aux forces qui relient les *molécules liquidogéniques*, et admettons que ces molécules s'attirent en raison inverse de la $n^{ième}$ puissance de la distance de leurs centres de gravité.

S'il en est ainsi, nous aurons

$$\frac{A_0}{a_t} = \frac{a_t^n}{a_0^n},$$

a_0 et a_t représentant la distance moyenne des centres de gravité des molécules liquidogéniques qui constituent la couche superficielle.

Si nous posons $A_0 = 1$ et $a_0 = 1$, et que nous remplacions les grandeurs linéaires par des volumes, il viendra, en représentant par V_{st}, le volume correspondant à a_t,

(8) $$A_t = \frac{1}{V_{st}^{\frac{n}{3}}} = \frac{1}{V_{st}^m}.$$

Appliquons à la couche superficielle notre formule générale (4) qui exprime les variations de volume avec la température, et désignons par α_s le coefficient de dilatation à 0° de cette couche. Cette formule s'écrira sous la forme

(9) $$V_{st} = \sqrt[m-1]{\frac{1}{1-(m-1)\alpha_s t}}.$$

Remplaçant V_{st} par sa valeur dans l'équation (8), il vient

(10) $$A_t = [1-(m-1)\alpha_s t]^{\frac{m}{m-1}}.$$

Telle est la relation qui exprime les variations de la tension superficielle avec la température, équation que l'on peut encore mettre sous la forme

(11) $$A_t^{\frac{m-1}{m}} = 1-(m-1)\alpha_s t,$$

et, si nous adoptons $n = 7$, ainsi que nous l'avons admis précédemment, il vient

(12) $$A_t^{0,571} = 1 - 1,333\ldots\alpha_s t,$$

c'est-à-dire que pour les liquides ne subissant pas de disso-

ciation, soit physique, soit chimique, les variations de la puissance 0,571 de la tension superficielle sont représentées par une droite.

Voici les valeurs de $A^{0,571}$ calculées pour quelques liquides :

Valérate de méthyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,963
46	0,879
82	0,785

Valérate de butyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,967
44,5	0,895
75	0,818

Valérate de propyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,967
45,8	0,896
80,5	0,812

Benzoate d'amyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,974
55	0,907
90	0,843

Benzoate de méthyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,909
70	0,873

Butyrate de butyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
9,7	0,978
45,5	0,889
75,0	0,822

Propionate de méthyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,960
46	0,873
70	0,803

Propionate d'éthyle.

Températures.	$A^{0,571}$.
0°	1,000
15	0,961
46,2	0,876
76	0,792

Propionate de propyle.		*Butyrate d'éthyle.*	
Températures.	$A^{0,571}$.	Températures.	$A^{0,571}$.
0		0	
0.........	1,000	0........	1,000
15.........	0,963	15........	0,962
46,6......	0,885	46........	0,880
8..........	0,791	80........	0,790

Il est facile de reconnaître que ces résultats peuvent être représentés par des droites.

Remarque. — Il importe de constater que cette loi n'infirme en rien les conséquences que nous avions déduites en admettant que les variations de la *hauteur capillaire* peuvent se représenter par une droite pour les composés stables ([1]); car, chaque fois que les valeurs de $A^{0,571}$ peuvent se représenter de cette manière, il est impossible de distinguer à l'aide de *procédés graphiques* qu'il en est autrement pour les valeurs de la *hauteur capillaire* et réciproquement. Pour l'étude des températures de *dissociation physique,* on peut donc employer indistinctement l'une ou l'autre de ces grandeurs.

Voici une méthode qui permet de juger avec plus de certitude encore de la valeur de notre hypothèse.

L'équation (11) nous permet de déterminer le *coefficient de dilatation de la couche superficielle* en fonction de la tension de cette couche. On a

$$\alpha_s = \frac{1 - A_t^{0,571}}{1,333t}. \tag{13}$$

Or il est naturel d'admettre qu'il existe un rapport constant (indépendant de la nature du liquide) entre le *coefficient de dilatation de la couche superficielle* et le coefficient de dilatation en pleine matière; nous calcule-

---

([1]) Mémoire couronné par l'Académie royale de Belgique, le 16 décembre 1882, in-8°. Chapitre : *Capillarité.*

rons ce rapport et, s'il est constant, nous aurons acquis un élément de plus qui milite en faveur de notre hypothèse.

Voici le résultat de cette comparaison :

Substances.	Coefficient de dilatation.	Coefficient de dilatation superficiel α_s [1].	Rapport $\frac{\alpha'}{\alpha}$.
Bromure d'éthyle	0,001359	0,002296	1,68
Chlorure de propyle	0,001364	0,002183	1,60
Propionate de méthyle	0,001248	0,002111	1,69
Chlorure de butyle	0,001252	0,002063	1,65
Propionate d'éthyle	0,001229	0,002053*	1,67
Benzine	0,001187	0,001988	1,67
Butyrate d'éthyle	0,001184	0,001970*	1,66
Bromure de propyle	0,001218	0,001973	1,62
Valérate de méthyle	0,001143	0,001967*	1,72
Formiate de propyle	0,001229	0,001965	1,60
Acétate de méthyle	0,001341	0,001958	1,45
Butyrate de méthyle	0,001196	0,001958	1,63
Propionate de propyle	0,001170	0,001935*	1,65
Acétate d'éthyle	0,001287	0,001928	1,50
Acétate de propyle	0,001194	0,001891	1,58
Butyrate de butyle	0,001094	0,001780*	1,63
Chlorure d'amyle	0,001130	0,001850	1,63
Bromure de butyle	0,001165	0,001868	1,60
Valérate d'éthyle	0,001108	0,001853	1,67
Formiate de butyle	0,001148	0,001808	1,57
Valérate de butyle	0,001042	0,001680	1,61
		0,001820	1.74
Acétate de butyle	0,001149	0,001755	1.52
Valérate de propyle	0,001072	0,001751*	1,63
Bromure d'amyle	0,001051	0,001777	1,69
Propionate d'amyle	0,001055	0,001695	1,61
Acétate d'amyle	0,001059	0,001651	1,55
Alcool isopropylique	0,001023	0,001635	1,60

(1) Les valeurs affectées du signe (*) ont été déterminées à l'aide de la méthode de l'écoulement par gouttes.

Substances.	Coefficient de dilatation.	Coefficient de dilatation superficiel α_s.	Rapport $\frac{\alpha_s}{\alpha}$.
Butyrate d'amyle.......	0,001019	0,001620	1,59
Valérate d'amyle......	0,001010	0,001590	1,57
Alcool propylique......	0,000966	0,001493	1,54
Alcool butylique.......	0,000930	0,001447	1,54
Alcool caprylique.......	0,000900	0,001373	1,52
Benzoate de méthyle...	0,000878	0,001361*	1,55
Benzoate d'amyle.......	0,008419	0,001308*	1,55
		Moyenne..........	1,608

Ces chiffres nous permettent d'abord de remarquer que le *coefficient de dilatation de la couche superficielle* est plus grand que le coefficient de dilatation en pleine matière. C'est là une conséquence immédiate de la théorie capillaire : en effet, nous savons que la pression à laquelle sont soumises les molécules est croissante depuis la surface jusqu'à une certaine profondeur ; ce fait entraîne cette conséquence que les molécules de la surface sont plus écartées les unes des autres que les molécules situées au sein de la masse liquide. Mais il n'en est plus ainsi au zéro absolu, où il faut admettre que les molécules sont toutes également écartées les unes des autres, puisque, l'action répulsive du calorique étant nulle, les molécules prennent toutes leur minimum d'écartement. Cela étant, la dilatabilité est plus grande à la surface qu'en pleine matière, puisque, si l'on élève la température du zéro absolu à une température quelconque, l'accroissement de volume de la couche superficielle est plus grand que celui du reste de la masse.

Ces chiffres permettent encore de constater que *le rapport $\frac{\alpha_s}{\alpha}$ est sensiblement constant, ainsi que nous l'avions prévu, et égal en moyenne à* 1,608. Quant aux écarts, ils

peuvent être considérés comme faibles si l'on tient compte des difficultés d'observation et des variations considérables que subit la dilatabilité lorsqu'on passe d'un liquide à un autre.

Le coefficient de dilatation doit donc dès à présent être considéré comme relié à la tension superficielle par la formule

$$(14) \qquad \alpha = \frac{1 - A_t^{0,571}}{1,333 \times 1,608\, t}.$$

Il est bien entendu que A_t représente la tension superficielle du liquide considéré à la température t, cette tension étant prise égale à l'unité à la température 0°.

L'équation (12) nous permet encore de déterminer la température critique d'un liquide supposé stable, jusqu'à cette température. Il suffit en effet de poser $A = 0$, il vient alors

$$(15) \qquad t = \frac{1}{1,333 \ldots \alpha_s}$$

ou

$$(16) \qquad t = \frac{1}{1,333 \times 1,608 \times \alpha}.$$

C'est ici le lieu de remarquer qu'en nous basant sur la dilatabilité prise isolément, et en posant $V = \infty$, nous avons obtenu une formule semblable (5), mais dans laquelle intervenait le coefficient de dilatation pris en pleine matière.

L'étude des phénomènes capillaires vient de nous apprendre que, pour déterminer cette température, il faut considérer la dilatabilité superficielle. Cela est évident si l'on se rappelle qu'à la température t, $V_s = \infty$, et que par conséquent, l'existence de la couche superficielle devenant impossible, il en est de même de l'état liquide qui est caractérisé par l'existence de cette couche ([1]).

([1]) Ces considérations ont été publiées, en 1883, dans les *Bulletins de*

Occupons-nous maintenant de la propriété qui semble *a priori* la plus propre à mettre en évidence les lois qui régissent les attractions moléculaires, c'est-à-dire de la *chaleur latente interne de vaporisation* que nous avons désignée encore sous le nom de *chaleur de dissociation physique*. Celle-ci nous permettra de vérifier si les molécules gazogéniques s'attirent également en raison inverse de la septième puissance de la distance, ainsi que nous venons de le vérifier pour les *molécules liquidogéniques* à l'aide des phénomènes capillaires.

Les attractions des molécules liquidogéniques étant négligeables par rapport aux attractions des molécules gazogéniques, ainsi que nous le verrons plus loin, ces dernières forces sont les seules dont il faille tenir compte dans l'étude des phénomènes calorifiques que nous allons examiner.

La chaleur latente interne de vaporisation n'est autre chose que la chaleur de vaporisation dont on a soustrait la quantité de chaleur correspondant au travail *extérieur* effectué par suite du changement de volume sous la pression normale. Nous ne considérons donc ici que les travaux employés à vaincre l'attraction moléculaire.

Ces travaux peuvent se calculer facilement si l'on admet que les molécules s'attirent en raison inverse de la septième puissance de la distance; en effet, si nous désignons par Q la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer ces travaux, et par V le volume du liquide, la quantité de chaleur nécessaire pour produire un accroissement de volume déterminé sera en raison inverse de la septième puissance de la distance qui sépare les molécules, ou en raison inverse de la puissance 2,333 du volume, de telle sorte que

---

l'Académie royale de Belgique, 3e série, t. V. *Voir* le travail intitulé : *Détermination des variations que la tension superficielle éprouve avec la température à l'aide de la méthode de l'écoulement par gouttes.*

nous avons

$$\frac{dQ}{dV} = \frac{1}{V^{2,333}}.$$

Cependant remarquons que la chaleur de dissociation physique n'étant autre chose que la chaleur employée à la rupture des systèmes formés par les *molécules gazogéniques*, les formules que nous développons ici ne peuvent se vérifier qu'autant que les variations de volume du liquide donnent la mesure des variations de distance des *molécules gazogéniques* sous l'action de la chaleur. Si cette vérification a lieu, les *molécules liquidogéniques* doivent être nécessairement considérées comme étant constamment en contact, et l'accroissement de volume d'un liquide est l'expression de l'accroissement de volume de ces molécules elles-mêmes.

Si nous intégrons l'équation précédente entre V_1 et l'infini, V_1 étant le volume du liquide considéré à la température de vaporisation, nous aurons

$$Q = \int_{\infty}^{V_1} \frac{dV}{V^{2,333}}$$

ou

$$(16) \qquad Q = 1,333 \frac{1}{V^{1,333}}.$$

Dans cette intégration nous pouvons prendre l'infini comme limite supérieure, par cela que le travail extérieur étant négligé, les choses se passent sensiblement comme si la vaporisation était produite dans le vide.

Si nous remplaçons V par sa valeur tirée de l'équation (4), nous obtenons

$$(17) \qquad Q = 1,333(1 - 1,333\alpha t).$$

Mais il est bon de remarquer que cette formule cesse d'être applicable si la constitution moléculaire du liquide

varie avec les différentes températures que l'on considère. En effet, l'*attraction initiale* qu'exercent les unes sur les autres les *molécules gazogéniques* ne dépend pas seulement de leur distance moyenne, mais elle dépend encore de leur mode de groupement dans l'état liquide. Si celui-ci change avec la température, les choses se passent en réalité comme si l'on comparait des corps de nature différente. Ensuite il importe que la constitution des *molécules gazogéniques* soit également invariable, contrairement à ce que l'on constate par exemple pour l'acide acétique dont la densité de vapeur est variable, en un mot les termes initials et finals doivent avoir des constitutions stables.

Nous désignons, dans le Tableau qui suit, par ρ (¹), la chaleur latente interne de vaporisation; par Q, cette même chaleur prise égale à l'unité à la température 0° et par Q_c la valeur de Q calculée. Nous avons omis dans les expressions de Q et de Q_c le facteur qui disparaît dans la détermination du rapport de ces quantités.

Sulfure de carbone.

$$\alpha = 0{,}001126,$$
$$\rho = 82{,}79 - 0{,}11446t - 0{,}0004020t^2 \text{ (0° à 150°)},$$
$$Q = 1 - 0{,}001381t - 0{,}00000484t^2,$$
$$Q_c = 1 - 0{,}001501t.$$

Tétrachlorure de carbone.

$$\alpha = 0{,}001184,$$
$$\rho = 48{,}57 - 0{,}06844t - 0{,}0002080t^2 \text{ (0° à 160°)},$$
$$Q = 1 - 0{,}001409t - 0{,}00000428t^2,$$
$$Q_c = 1 - 0{,}001577t.$$

(¹) ZEUNER, *Théorie mécanique de la Chaleur*, 2ᵉ édition, p. 273; 1869.

Chloroforme.

$\alpha = 0,001107$,
$\rho = 62,44 - 0,11282t - 0,0000140t^2$ (0° à 160°).
$Q = 1 - 0,001806t - 0,000000224t^2$,
$Q_c = 1 - 0,001476t$.

Acétone.

$\alpha = 0,001348$,
$\rho = 131,63 - 0,2018t - 0,000628t^2$ (0° à 140°),
$Q = 1 - 0,001533t - 0,00000477t^2$,
$Q_c = 1 - 0,001797t$.

Cet accord doit être considéré comme remarquable, si l'on tient compte non seulement de la remarque faite plus haut, qui trouve ici son application par suite des variations de température considérables que ρ embrasse, mais encore des difficultés énormes que l'on rencontre dans ce genre de déterminations, surtout lorsqu'il importe d'évaluer les faibles variations que cette grandeur éprouve avec la température. Remarquons, du reste, que (sauf pour le chloroforme pour lequel le coefficient de t^2 peut être considéré comme négligeable) le coefficient théorique de t est plus fort que le coefficient de t trouvé par l'expérience, et que cet écart établit en réalité une compensation.

Les résultats trouvés pour l'alcool sont divergents et ne peuvent pas être exprimés par une formule; cette circonstance est sans doute due à l'état d'impureté dans lequel ce corps se trouve habituellement.

Pour l'éther sur lequel Regnault a également expérimenté, on trouve

$$\rho = 86,54 - 0,10648t - 0,000716t^2.$$

Il est facile de voir que le terme en t^2 est ici considérable, ce qui indique une variation rapide de constitution, comme l'étude de la dilatation permet du reste de le constater.

Les équations précédentes nous ont permis de découvrir une relation tout à fait inattendue. Désignons par ρ_0

et par ρ_t les chaleurs internes de vaporisation aux températures o et t° et désignons de plus par C_g et par C_l les chaleurs spécifiques du corps que l'on considère pris à l'état de vapeur et à l'état liquide, pour des températures comprises entre o et t°.

La Thermodynamique nous enseigne que l'on peut poser

$$\rho_0 + C_g t = \rho_t + C_l t$$

ou

$$\rho_t = \rho_0 - (C_l - C_g) t.$$

De plus nous venons de voir que l'on a

$$\rho_t = \rho_0 (1 - 1,333 \alpha t).$$

Il vient alors

$$\rho_0 - (C_l - C_g) t = \rho_0 (1 - 1,333 \alpha t).$$

ou enfin

$$(18) \qquad C_l - C_g = 1,333 \alpha \rho_0.$$

On peut exprimer cette relation en disant que la *différence entre la chaleur spécifique à l'état liquide et la chaleur spécifique à l'état gazeux est égale au produit de la chaleur interne de vaporisation par le coefficient de dilatation, le tout multiplié par le facteur* 1,333...

Cette relation nous permet encore de conclure que *pour un même corps, la différence entre la chaleur spécifique à l'état liquide et la chaleur spécifique à l'état gazeux est constante et indépendante de la température.*

Si donc on exprime les chaleurs spécifiques des liquides et des vapeurs prises à diverses températures par les formules

$$C_l = A + f(t),$$
$$C_g = B + \varphi(t),$$

il faut que l'on ait nécessairement

$$f(t) = \varphi(t).$$

Voici les données que l'état actuel de la Science nous fournit à ce sujet :

Substance.	Chaleur spécifique du corps		Valeur		Valeurs de $C_l - C_g$	
	à l'état de vapeur ([1]).	à l'état liquide.	de Q_0.	de α.	observée.	calculée.
Sulfure de carb.	0,104 + 0,000192t (R)	0,229 0,257 + 0,000182t	82,79	0,001126	0,115 0,153 0,139 moy.	0,129
Acétone	0,264 + 0,000774t Wiedemann.	0,506 + 0,000793t	131,63	0,001348	0,243	0,237
Éther	0,332 + 0,000854t	0,529 + 0,000592t (R)	86,48	0,00151	0,197	0,174
Chloroforme ...	0,120 + 0,000137t Wiedemann.	0,232 + 0,000101t	62,44	0,001107	0,112	0,0924
Éther acétique .	0,251 + 0,000892t Wiedemann.	0,527 + 0,00104t	»	»	»	»
Benzine	0,244 (45°)	0,436	109	0,00117	0,191	0,170

([1]) Il est inutile de dire que l'on a soustrait de cette chaleur spécifique la quantité de chaleur utilisée à vaincre la pression atmosphérique, bien que dans les cas que nous avons considérés cette valeur soit en réalité peu importante.

Ces résultats sont remarquables si l'on considère la délicatesse des observations dont nous venons de faire usage.

Pour ce qui concerne la vérification de la seconde loi, l'éther seul présente une divergence sensible, ainsi qu'il fallait s'y attendre d'après ce que nous avons dit précédemment de ce liquide.

Remarquons ici que l'établissement de cette relation constitue la démonstration mathématique de l'hypothèse que nous avons émise à l'origine de ces recherches et sur laquelle est basée la loi générale sur la dilatabilité.

Nous disions alors que nous admettions qu'à des accroissements égaux de température correspondent des travaux égaux de dilatation. Par suite, la chaleur spécifique du liquide doit être constante et indépendante de la température, si, outre les travaux employés à écarter les molécules, il ne s'en produisait pas d'autres au sein même des molécules gazogéniques. S'il en est ainsi, si les travaux qui donnent lieu à la variabilité de la chaleur spécifique des liquides ont leur siège au sein de ces molécules, il en résulte comme conséquence nécessaire, que ces travaux varient de la même manière, soit que ces molécules existent à l'état d'isolement pour constituer un gaz ou une vapeur, soit qu'elles constituent des systèmes propres à amener l'état liquide. Or c'est là ce que nous venons d'établir en posant

$$\varphi(t) = f(t).$$

La variabilité de la chaleur spécifique des liquides et des vapeurs est donc due aux variations de *la chaleur latente de dissociation* CHIMIQUE [1].

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la chaleur spécifique d'un liquide se compose de quatre parties distinctes :

1° D'une quantité de chaleur T simplement employée à échauffer le liquide ;

---

[1] Ces considérations ont été développées dans les Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3e série, t. VIII, n° 8, 1884.

2° De la quantité de chaleur D nécessaire à l'écartement des molécules liquidogéniques;

3° De la chaleur d nécessaire à l'écartement des molécules gazogéniques;

4° De la chaleur δ nécessaire à l'écartement des atomes constituant la molécule gazogénique.

Nous avons donc

$$C_e = T + D + d + \delta. \tag{19}$$

Cette équation peut encore se mettre sous une autre forme. En effet, il est inutile de dire que les travaux D, d, δ sont dus à des déplacements moléculaires ou atomiques. Si donc nous désignons

1° Par F la pression qui s'oppose à l'écartement des molécules liquidogéniques;

2° Par f la pression qui s'oppose à l'écartement des molécules gazogéniques;

3° Par φ la pression qui s'oppose à l'écartement des éléments ou des groupes d'éléments qui constituent la molécule gazogénique;

4° Par E l'équivalent mécanique de la chaleur et par V, V' et γ, les volumes spécifiques du liquide, des molécules liquidogéniques et des molécules gazogéniques, nous aurons l'équation

$$C_l = T + \frac{1}{E}\left(VF\frac{dV}{dt} + V'f\frac{dV'}{dt} + \gamma\varphi\frac{d\gamma}{dt}\right), \tag{20}$$

$\frac{dV}{dt}$, $\frac{dV'}{dt}$ et $\frac{d\gamma}{dt}$ désignant respectivement les coefficients de dilatation du liquide, des molécules liquidogéniques et des molécules gazogéniques.

Cette équation peut se simplifier notablement. En effet nous avons démontré que l'on peut admettre que les molécules liquidogéniques se touchent. On a donc

$$V = V' \quad \text{et} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{dV'}{dt}.$$

De plus, nous allons nous assurer que le terme $VF\frac{dV}{dt}$ peut être considéré comme négligeable.

L'équation (20) devient donc

$$C_l = T + \frac{1}{E}\left(Vf\frac{dV}{dt} + \gamma\varphi\frac{d\gamma}{dt}\right). \tag{21}$$

La pression F peut se déterminer approximativement en se basant sur l'observation des couches superficielles des liquides. En effet, la charge de rupture d'une de ces couches nous donne bien la mesure de la force attractive des molécules liquidogéniques qui la constituent. Si donc nous connaissons cette charge et la section de la couche superficielle, nous aurons tous les éléments voulus pour déterminer la valeur de l'attraction moléculaire.

L'épaisseur de la couche superficielle a été déterminée par Plateau pour l'eau : elle est égale à $0^{m},0001235$. D'un autre côté, l'expérience nous apprend qu'une membrane de cette épaisseur ayant un millimètre de largeur peut supporter $8^{mgr},253$; si donc on suppose une section égale à 1^{cq} celle-ci supporterait $7^{kg},3$. La pression qui relie les molécules liquidogéniques de l'eau peut donc être évaluée à $7^{atm},1$. Il est probable que, si l'on possédait les éléments voulus pour d'autres liquides, on trouverait des résultats plus faibles encore.

Cherchons maintenant quelle est la pression qui s'oppose à l'écartement des molécules *gazogéniques* ou, en d'autres termes, au développement de la molécule liquidogénique.

Le travail $D = VF\frac{dV}{dt}$ étant supposé négligeable, l'équation (19) s'écrira sous la forme plus simple

$$C = T + d_l + \delta, \tag{22}$$

d'où

$$d = C_l - (T + \delta).$$

Si l'on représente par C_g la chaleur spécifique du corps à l'état gazeux, par n le nombre d'atomes contenus dans la molécule (chimique), par M le poids moléculaire, la quantité $\frac{2,4n}{M}$ représentera, d'après la loi de Dulong et Petit [1], la quantité de chaleur utilisée à élever la température du gaz, et l'on aura

$$\delta = C_g - \frac{2,4n}{M}. \tag{23}$$

De plus,

$$T = \frac{2,4n}{M}.$$

Il vient donc

$$T + \delta = C_g. \tag{24}$$

En combinant les équations (22) et (24), il vient

$$d = C_l - C_g \tag{25}$$

ou, d'après l'équation (18),

$$d = 1,333\,\alpha_0\rho_0. \tag{26}$$

L'équation (22) peut encore se mettre sous la forme

$$C_l = \frac{2,4n}{M} + 1,333\,\alpha_0\rho_0 + \delta. \tag{27}$$

Si nous admettons que l'équivalent mécanique de la chaleur est égal à 425, nous voyons que l'on peut écrire, d'après ce qui précède,

$$Vf\frac{dV}{dt} = 425d = 425(C_l - C_g),$$

d'où

$$f = \frac{425(Q_l - Q_g)}{V\frac{dV}{dt}}, \tag{28}$$

---

(1) Voir notre Mémoire couronné, chapitre *Chaleur spécifique*.

équation que l'on peut encore mettre sous la forme

$$(29) \qquad f = \frac{425 \times 1,333 \alpha_0 p_0}{V \frac{dV}{dt}},$$

ou encore, si l'on considère le liquide à l'origine des températures,

$$(30) \qquad f = 1,333 \times 425 p_0.$$

Si l'on effectue le calcul, on trouve :

	Atmosphères.
Pour l'eau	$f = 424700$
» le sulfure de carbone......	$f = 46865$
» le tétrachlorure de carbone.	$f = 27507$
» le chloroforme...........	$f = 35318$
» l'acétone	$f = 74485$
» l'éther	$f = 48959$

Il est inutile de dire que notre supposition était très légitime lorsque nous admettions que les pressions F et les travaux qui y correspondent pouvaient être négligés dans l'équation de la chaleur spécifique.

Les considérations précédentes permettent d'évaluer la valeur minimum de la quantité φ; elle représente la pression qui s'oppose à l'écartement des atomes ou des groupes d'atomes qui constituent la molécule gazogénique. En effet, si nous désignons par Δ la *chaleur de dissociation chimique*, la formule (29) deviendra

$$(31) \qquad \varphi = \frac{1,333 \times 425 \Delta}{\gamma}.$$

Dans cette équation γ est inconnu, car nous n'avons pas les moyens d'évaluer le rapport existant entre les pleins et les vides de la molécule liquidogénique, mais admettons

$$\gamma = V.$$

Nous aurons alors

$$(32) \qquad \varphi = \frac{1,333 \times 425 \Delta}{V},$$

équation qui donne une valeur de φ inférieure à sa valeur réelle.

Si nous appliquons cette formule à l'eau, en admettant que 1^{gr} d'eau exige, pour se dissocier, 3779^{Cal}, nous trouvons

$$\varphi = 2086560^{atm}.$$

Et remarquons que ce n'est là sans doute qu'une petite fraction de la valeur réelle de φ, non seulement parce qu'on a $V > \gamma$, mais surtout par suite de cette circonstance que, lorsque H^2 s'est séparé de O, ce dernier atome s'est soudé immédiatement à un autre atome de O pour former la molécule O^2. Cette combinaison étant sans doute accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, la chaleur de dissociation, que nous avons considérée, n'est pas en réalité autre chose que la différence existant entre la chaleur de dissociation réelle de l'eau, et la chaleur de combinaison qui résulte de la formation de O^2.

Les considérations que nous venons de développer nous font voir que les forces qui réunissent les éléments matériels sont d'autant plus considérables qu'on se rapproche davantage du dernier état de divisibilité de la matière.

Avant de terminer, remarquons que le terme exprimant *la chaleur latente de dissociation physique,* qui se confond sensiblement avec la chaleur de dilatation, est l'un des plus importants que nous ayons établi. Cette quantité est indépendante de la température pour chaque liquide et égale à $1,333 \alpha_0 p_0$.

Cette particularité remarquable nous a amené à rechercher si nous ne découvririons pas quelque relation intéressante en comparant les valeurs de ce terme ou mieux

les chaleurs de dilatation moléculaire $1,333\alpha_0\rho_0 M$ calculées pour des liquides différents.

Le travail de M. Trouton [1] nous a immédiatement indiqué que *le terme* $1,333\alpha_0\rho_0 M$ *peut être considéré comme constant pour les corps appartenant à une série homologue;* en effet ce physicien a observé que, si l'on divise la chaleur de vaporisation moléculaire [2] par la température absolue d'ébullition, on obtient une quantité constante pour tous les corps.

D'autre part, nous avons établi que, pour les séries homologues, le produit de la température absolue d'ébullition par le coefficient de dilatation est également constant [3].

Voici approximativement les valeurs du terme $\alpha_0\rho_0 M$:

Substances.	Chaleur de vaporisation moléculaire.	Coefficient de dilatation.	Produit.
Formiate de méthyle....	7,0	0,001436	0,0100
Acétate de méthyle	7,9	0,001341	0,0105
Butyrate de méthyle....	8,9	0,001196	0,0106
Formiate d'éthyle	7,8	0,001324	0,0103
Acétate d'éthyle........	8,6	0,001287	0,0112
Alcool méthylique.....	8,45	0,001149	0,0097
» éthylique......	9,80	0,00104	0,0102
» amylique......	10,7	0,000912	0,0097
Iodure de méthyle......	6,54	0,00126	0,0082
» d'éthyle.........	7,31	0,00114	0,0083

---

(1) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XVIII, p. 54-57; 1884.

(2) La chaleur de vaporisation prise à la température d'ébullition se confond sensiblement avec la chaleur latente de vaporisation prise à 0°. C'est pourquoi nous avons cru pouvoir employer cette quantité comme telle.

(3) *Voir* les *Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique*, t. XXXI, série in-8°; 1880.

La vérification de cette loi est d'autant plus importante que nous avons établi, à l'aide d'un grand nombre d'observations, que, *pour les liquides appartenant à une même série homologue, le travail moléculaire est constant*. Ce travail est égal à $1,333\alpha_0\rho_0 M + \delta M$.

La relation actuelle nous démontre que chacun des termes composant ce travail est également constant. En un mot, les chaleurs latentes de dissociation physique et les chaleurs latentes de dissociation chimique, rapportées au poids moléculaire, doivent être considérées comme constantes, pour les corps appartenant à une même série.

Disons cependant que, pour la série des acides gras, la loi de la constance du travail global, seule, se vérifie. Il est probable que la constitution moléculaire varie notablement lorsqu'on passe d'un terme à l'autre de cette série. Peut-être encore, les déterminations de la chaleur de vaporisation et du coefficient de dilatation ont-elles été exécutées à l'aide de substances dont l'état de pureté laissait à désirer.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES TERPÈNES PAR LA CHALEUR;

PAR M. WILLIAM-A. TILDEN [1].

Dès 1841, Gay-Lussac et Larivière avaient remarqué (*Comptes rendus*, t. XII, p. 125) que lorsque certaines huiles essentielles sont soumises à l'action de la chaleur, elles fournissent un mélange de produits liquides, dont quelques-uns sont aussi volatils que l'éther ordinaire. Mais après une très courte notice préliminaire, aucune mention ultérieure de leurs expériences ne paraît avoir été publiée.

En 1868, Hlasiwetz fit l'expérience suivante. Il fit pas-

(1) Traduit du *Journal de la Société chimique de Londres*.

ser la vapeur de l'huile de térébenthine à travers un tube de fer chauffé au rouge, rempli de porcelaine. Pour chaque 100^cc d'huile de térébenthine, il obtint 60^cc d'un liquide ayant l'odeur de la benzine; 16^cc,800 de gaz et 2^gr de charbon déposés dans le tube. Le liquide soumis à une distillation partielle donna, entre 60° et 70°, une petite quantité, laquelle analysée conduit à la formule C^5H^8. Cette portion, lorsqu'elle fut redistillée, commença à bouillir vers 30°. Mais bientôt une violente réaction se produisit : sans l'application ultérieure de chaleur à l'extérieur, la température s'accrut rapidement, et à la fin le contenu du récipient fit explosion. A côté de cet ingrédient singulier et très volatil, des produits furent obtenus à des intervalles de 5°. Plus d'un tiers de la totalité passa entre 150° et 170°, c'est-à-dire à peu près vers le point d'ébullition de la térébenthine. D'un litre de liquide soumis à la distillation, 40^cc seulement restèrent, lorsque la température eut été portée à 200°.

Schultz (*Berichte de Berlin*, t. X, p. 113) en 1877, par un procédé analogue, en employant un tube de fer chauffé au rouge sombre, obtint des résultats très différents ([1]). La substance la plus volatile qu'il obtint fut la benzine, et, accompagnant celle-ci, il reconnut les corps suivants : toluène, métaxylène, naphtaline, phénanthrène, anthracène et methylanthracène. Il est probable, comme je le montrerai plus tard, que la température du tube dans les expériences de Schultz, fut beaucoup plus élevée que dans celles de Hlasiwetz.

A des températures sensiblement au-dessous du rouge, notamment vers 250° à 300°, il fut montré par Berthelot

---

([1]) Cette expérience avait déjà été faite et publiée, en 1867, par M. Berthelot, qui a reconnu en outre le cymène (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVI, p. 165). M. Schultz, à qui le travail de M. Berthelot avait échappé, lui a écrit à ce sujet, en reconnaissant la conformité de ses résultats. (M. B.)

(*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p, 5; 1853) il y a beaucoup d'années, que les terpènes subissent des modifications, sans qu'il y ait altération de leur composition. Ils sont privés graduellement de pouvoir rotatoire; le point d'ébullition est élevé pour quelques-uns de 20° et en même temps une grande partie est polymérisée en produits qui bouillent à des températures situées au delà de 300°.

En raison de la production par l'essence de térébenthine d'un liquide ayant, selon les apparences, la formule C^5H^8, et aussi de la transformation de l'isoprène C^5H^8 (préparé avec la gomme élastique) en un terpène par son échauffement à 280°, transformation accomplie par Bouchardat (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 654, et t. LXXXIX, p. 361 et 1117), je fus amené à réfléchir davantage sur la connexion probable entre les deux séries d'hydrocarbures. Il y a plus de deux ans passés, je commençai des expériences dans ce sens.

1. *Essence de térébenthine américaine.* — On redistilla de l'huile de térébenthine du commerce, et la portion passant entre 156° et 160° fut réservée pour l'expérience. L'essence de térébenthine sur laquelle on voulait opérer fut mise a bouillir dans un vase de cuivre garni d'un tube de sûreté convenable pour prémunir contre les accidents, dans le cas d'une obstruction provenant de la déposition du charbon dans le tube, et traversé par la vapeur. La vapeur fut dirigée dans un tube de fer de $1^m,2$ de long, chauffé à peu près jusque sur les trois quarts de sa longueur, au moyen d'un fourneau de combustion vers le rouge naissant et à peine visible dans une chambre noire.

On attacha au bout opposé du tube : 1° une bouteille vide; conduisant à 2° une seconde bouteille entourée d'eau; 3° suivie d'un tuyau étamé, étroit, contourné en spirale, long de plusieurs pieds, environné de glaces et de sel; puis 4° un flacon entouré de glace; 5° une bouteille

contenant du chlorure cuivreux ammoniacal ; enfin 6° un tube effilé, à l'extrémité duquel le gaz s'échappant était brûlé. La flamme de ce jet servait à indiquer le moment où la vapeur traversait. Il n'y eut, dans aucun cas, plus de quelques grammes de charbon déposés dans le tube de fer.

On remarqua dans la pratique qu'après qu'un peu de liquide eut été recueilli dans les deux premières bouteilles, rien ne put être condensé par le mélange glacé. Les hydrocarbures plus lourds dissolvaient et retenaient apparemment tous les produits, excepté les produits gazeux permanents. Un précipité rouge fut formé dans le chlorure de cuivre, et le gaz qui s'échappait brûla avec une flamme lumineuse qui répandait un peu de fumée.

Plusieurs expériences distinctes furent faites sur des quantités de térébenthine variant de 1 à 4 litres. Les détails d'une opération suffiront. Quatre litres furent employés. On estima que 215^{lit} à 220^{lit} de gaz furent produits. Ils consistaient principalement en hydrogène, mais les vapeurs qui les accompagnaient exigent une recherche plus approfondie. Toute la vapeur ayant passé une fois à travers le tube de fer, la totalité des produits liquides fut recueillie et soumise à la distillation. Tout ce qui passa au-dessous de 140° fut recueilli pendant que la térébenthine pure et des hydrocarbures moins volatils restaient dans les résidus. La partie distillée (appelée A) mesurait 600^{cc}. Afin de s'assurer laquelle, de la térébenthine toute fraîche ou de celle déjà chauffée, abandonnait le plus d'hydrocarbures légers, le résidu fut remis dans la chaudière en cuivre, la vapeur dirigée de nouveau à travers le tube, le produit fut distillé comme devant, et le résidu fut encore soumis à la chaleur. Ce procédé fut répété plusieurs fois, aussi longtemps qu'une quantité appréciable de produits, distillables au-dessous de 140°, put être obtenue du proquide. Les parties plus légères, bouillant à 140°, ob-

tenues par ces opérations successives, furent mélangées ensemble; le tout (appelé B) mesura 675cc.

Le montant total du reste, qui distillait entre 140° et 200, fut de 850cc. Il était légèrement teinté de jaune et optiquement inactif. Ainsi, il ne contenait pas de térébenthine non altérée; le résidu non distillable à 200° avait la consistance et l'apparence de la mélasse et comptait 650cc. Des 4000cc d'essence de térébenthine employée, la différence, pour arriver aux 1225cc non recouvrés, est expliquée par le gaz produit, et par de petites pertes provenant de l'évaporation. Quelques grammes de charbon plein de suie furent trouvés dans le tube.

A. Les 600cc furent distillés de nouveau dans un flacon muni d'un très long système de bulles; le condensateur étant rempli de glace, 240cc furent obtenus au-dessous de 80°.

B. Les 675cc traités de la même manière donnèrent seulement, au-dessous de 80°, 200cc.

On verra présentement que le principal ingrédient volatil est ici un pentène, C^5H^8. C'est pourquoi il semblerait que le terpène original est plus aisément dépolymérisé que l'isomère (terpilène) optiquement inactif, qui résulte aussi de l'action de la chaleur. On reparlera encore de ceci.

La totalité des liquides fut alors soumise à une distillation systématique et fractionnée.

1. *Fractions passant à* 30°. — Les parties les plus légères commencent à bouillir un peu au-dessous de 20°, mais le thermomètre monte rapidement à 30°. Rien de défini n'a été isolé au-dessous de cette température; mais la présence d'un peu d'hydrocarbure acétylénique peut être conclue de la production d'une petite quantité d'un précipité vert jaunâtre qui a lieu lorsque le liquide est agité avec du chlorure de cuivre ammoniacal. La plus grande partie consiste dans le pentène, dont on s'occupera dans le pro-

chain paragraphe, et retenant en solution des hydrocarbures gazeux à la température de l'air.

2. *Fractions de* 30° *à* 40°. — 250^cc furent obtenus et changés en une portion principale, bouillant entre 33° et 37°, et aussi en plus petites quantités, des fractions bouillant à des températures plus hautes et plus basses. Ce liquide a l'odeur de l'isoprène; la pentène, celle du caoutchouc. (*Cf.* Gréville Williams, *Phil. Trans.*, 1860, p. 241.)

Il ne donne pas de composés de cuivre ou d'argent; il s'oxyde rapidement à l'air. Le résultat de cette oxydation est un liquide qui montre souvent l'élévation spontanée de température singulière, et la décomposition explosive, observée par Hlasiwetz et par Graville Williams. J'ai eu une explosion de cette sorte, en redistillant de l'isoprène qui avait été conservé quelque temps [1].

Il est très difficile de déterminer avec certitude le point d'ébullition de cet hydrocarbure. Après avoir fractionné d'une manière répétée la quantité totale que j'avais en ma possession, la plus grande quantité des produits distillèrent vers 27°.

Analyse de la fraction obtenue entre 33°-35°.

I... 0,1634 grammes donnèrent 0,1822 H^2O et 0,5217 CO^2
II.. 0,1010 » » 0,1147 H^2O et 0,3242 CO^2

	I.	II.		C^5H^8.
Carbone...........	87,08	87,52	87,30	88,2
Hydrogène.........	12,36	12,57	12,46	11,8

La formule C^5H^8 est adoptée pour des raisons données ci-après, quoique les nombres analytiques s'accordent avec

[1] Cette propriété rappelle le peroxyde d'éthyle, lequel se forme par l'action de l'ozone et même par l'action de l'air ordinaire sur l'éther anhydre (ce Recueil, 5e série, t. XXVII, p. 229). (M. B.)

elle d'une manière moins exacte que l'on ne pourrait désirer. Quelques grandes précautions que l'on puisse prendre pour la protection contre l'air, l'hydrocarbure laisse toujours une pellicule huileuse, qui s'enfle subitement en s'échauffant et abandonne derrière elle une tache noire. Il est de plus possible que, malgré les fractionnements répétés, le liquide analysé ait pu être souillé par de petites quantités d'un homologue ou de quelque autre hydrocarbure.

On a trouvé qu'il ne valait pas la peine de faire des combustions répétées, attendu que l'identification de l'hydrocarbure a très certainement lieu par d'autres voies.

La densité de la vapeur fut prise plusieurs fois dans la vapeur d'eau, par la méthode d'Hofmann.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Points d'ébullition...	37°-40°	33°-35°	33°-35°	37°-38°	37°-38
Poids du liquide....	0.0889	0.0997	0.1006	0.1038	0.1038
	64,8	64,0	72,6	68,5	69,0
Baromètre.........	752mm	742mm	739,4	753,2	754,6
Hauteur (à 100°)...	310mm	235mm	287mm	256mm	258,5
Densité de la vapeur.	35,6	35,3	35,1	34,9	34,8

Densités de la vapeur calculée d'après

C^4H^6	C^5H^8	C^6H^{10}
27	34	41

On obtint, en examinant la polymérisation de cet hydrocarbure par la chaleur, des preuves concluantes de sa composition. Une petite quantité, prise à la fraction 33°-35°, fut scellée dans des tubes et chauffée de 250°-280°, pendant douze heures environ. Aucun gaz ne se développa, mais le liquide acquit une légère fluorescence. Soumis à la distillation, on retrouva une portion d'hydrocarbure évidemment non altérée. Mais environ la moitié du volume distilla entre 170° et 180°, pendant qu'une pe-

tite quantité de colophène pâle et visqueux subsistait à la fin. Le liquide (170°-180°) fut agité avec de l'acide hydrochlorique saturé d'eau. Après plusieurs jours, une goutte du liquide donna très clairement la réaction de Riban concernant les dihydrochlorates de terpilène.

C'est pourquoi le liquide fut soumis à des distillations partielles dans l'acide hydrochlorique. Le restant du liquide fut ensuite placé dans un mélange glacé, et à quelques degrés au-dessous de zéro il se prit en une masse cristalline. La partie distillée ne cristallisa pas même à — 20°, jusqu'à ce qu'on introduisît une particule mince de dichlorhydrate de terpilène (préparée avec la térébenthine). Ensuite, quelques-uns des cristaux furent séparés, et on leur trouva la même odeur et le même point de fusion 49°, que pour le dichlorhydrate $C^{10}H^{16}, 2HCl$, préparé par la térébenthine.

Il n'y a maintenant pas de doutes que le di-isoprène de Bouchardat (*loc. cit.*) et la dipentène que je viens de décrire ne soient identiques avec le terpilène et l'hydrocarbure optiquement inactif, dans lequel les terpènes et les citrènes sont conversibles.

Selon toutes probabilités, le pentène de la térébenthine est identique avec l'isoprène. Je les ai soigneusement comparés et n'ai pu remarquer entre eux aucune différence essentielle.

Les deux hydrocarbures se combinent violemment avec le brome pour produire un liquide tétrabromé, sous la forme d'une huile jaunâtre et piquante, laquelle ne solidifie pas à — 20°.

Elle est décomposée par la distillation, et en contact avec un excès de brome, elle produit de l'acide hydrobromique.

Les deux hydrocarbures absorbent avec avidité l'acide hydrochlorique gazeux, produisant un mélange de monochlorhydrate et de dichlorhydrate. Les composés préparés

par l'isoprène ont été décrits par Bouchardat (*loc. cit.*). Ceux préparés par l'hydrocarbure de térébenthine ressemblent aux chlorhydrates de l'isoprène.

Tous deux sont à peine décomposés par distillation, avec mise en liberté de l'acide hydrochlorique. Le spécimen du dichlorhydrate de l'hydrocarbure de la térébenthine distilla entre 145° et 150° et donna 48,0 pour 100 de Cl.

Ce liquide lorsqu'il est chauffé avec de l'eau et de l'oxyde de plomb vers 130° est lentement décomposé ; mais le produit principal est de l'hydrocarbure régénéré, et aucune quantité appréciable d'un composé alcoolique quelconque ne peut être obtenue.

Bouchardat dit que l'action de l'acide hydrochlorique concentré, sur l'isoprène, convertit une partie de l'hydrocarbure en caoutchouc. Cette substance est aussi formée par l'hydrocarbure de la térébenthine. Il paraît être produit le plus aisément par le polymère huileux qui résulte de l'action de la chaleur. Le contact à froid avec les acides forts effectue le même changement.

L'acide sulfurique dilué (1 volume d'acide, 2 volumes d'eau) agit lentement sur les deux hydrocarbures. Mis en contact avec un acide plus fort (2 volumes pour 1 volume d'eau), ils dégagent de la chaleur et sont rapidement polymérisés en terpilène mélangé de colophène.

L'acide chromique oxyde ces hydrocarbures, en produisant les acides carbonique, formique et acétique. L'acide nitrique produit une grande quantité d'acide oxalique, avec un acide sirupeux, qui n'a pas été examiné plus avant, à cause du manque de matériaux.

3. *Fractions* 40°-100°. — On obtint très peu de chose au-dessous de 70° et ceci consistait en partie en pentène. Les portions bouillant entr[illegible]° et 95° furent agitées, après plusieurs fois avec d[illegible]es quantités d'acide sulfurique fort, et ensuite lavé[illegible] Une très petite quantité, 10^{cc}-15^{cc}, de ben[illegible]contact avec

l'acide produisit une couleur bleu verdâtre foncé semblable à celle donnée par l'heptène C^7H^{12} de l'esprit de résine. (RENARD, *Comptes rendus*, XCI, 419; MORRIS, *Chem. Soc.*, t. XLI, 167).

Une couleur semblable, verte et bleue, résultait de l'action d'acide hydrochlorique fort et aqueux, non seulement sur cette portion, mais aussi sur les fractions en partie purifiées obtenues à des températures plus hautes et élevées jusque vers 160°.

La réaction est si marquée, qu'il ne peut guère y avoir de doute que cet hydrocarbure ne soit présent. Je n'ai cependant pas réussi à l'isoler par fractionnement.

4. *Fractions* 100°-130°. — De cette partie, environ 70^{cc} de toluène furent obtenus et identifiés par la conversion en dinitrotoluène fondant à 70°.

5. *Fractions* 130°-150°. — Les trois quarts des produits distillés obtenus dans ces limites consistent en xylène. Après le traitement par l'acide sulfurique et après lavage, environ 125^{cc} distillèrent entre 135 et 140°. On vit que que cet hydrocarbure consistait entièrement en métaxylène. Oxydé par une solution à 5 pour 100 d'acide chromique, il donna de l'acide métatoluique pur, fusible à 109° et ensuite de l'acide isophthalique fusible entre 310°-315°. Il fut aussi converti en un composé trinitrique, par un mélange d'acides sulfurique et nitrique : lequel composé était faiblement soluble dans l'esprit-de-vin, et avait son point de fusion à 182° (¹).

Ainsi les fractions diverses bouillant entre 70° et 150° consistent en benzine, toluène et en une quantité considérable de métaxylène. Ces trois corps constituant un peu moins de la moitié du volume total. Le reste consiste en

(¹) Le point de fusion du composé trinitré du métaxylène est donné dans les livres comme étant 176°. Mais comme il a été préparé sans doute avec le xylène déposé dans les dérivés de la houille, il a été probablement souillé par d'autres composés nitriques.

partie en un hydrocarbure, probablement identique avec l'heptène de l'esprit de résine.

Il y a aussi de petites quantités d'autres hydrocarbures mais je n'ai pas réussi à les déterminer. Il est extrêmement probable toutefois qu'elles contiennent un hexène C^6H^{10} homologue avec le pentène et l'heptène dont j'ai parlé, et intermédiaire entre eux.

6. *Fractions* 150°-180°. — Le terpilène est présent et peut être démontré par l'action des acides sulfurique ou hydrochlorique. Mais, en traitant la portion qui passa entre 170° et 180° par de petites quantités d'acide sulfurique et la vapeur d'eau, la vapeur distillée, il abandonna plus de la moitié de son volume de cymène. La présence du cymène empêche d'isoler le dihydrochlorate de terpilène dans l'état cristallisé. Le cymène fut dissous dans l'acide sulfurique ordinaire, ce qui le noircit très peu. A l'analyse le sel de baryte séché à l'air donna les résultats suivantes :

	I.	II.	III.	$(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba,3HO^2$.
Eau (à 135°)...	7,97	7,92	»	8,75
Ba...........	»	23,30	23,18	22,20

Le sel desséché à 135° donna

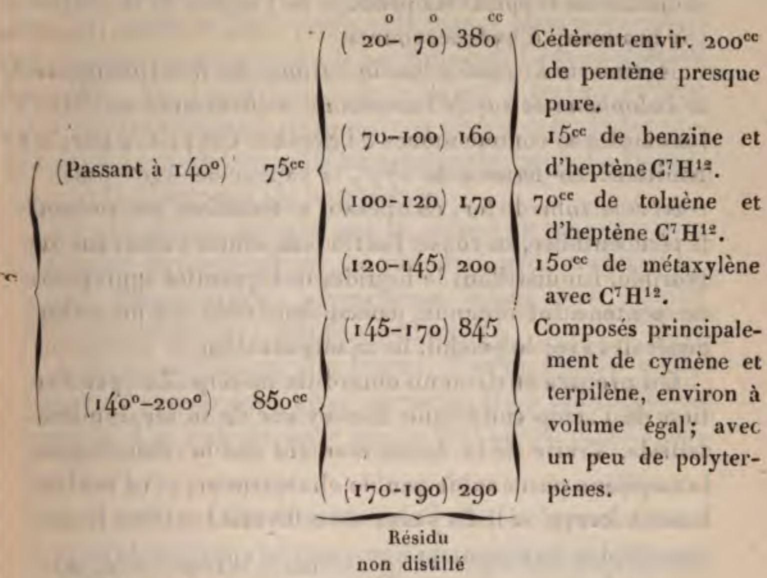
		Théorie pour $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba$.
Ba...........	25,30	24,33

D'après ces nombres le sel sulfuré était apparemment souillé par une petite quantité d'autre sel contenant moins d'eau et plus de baryum.

Mais il ne peut y avoir de doute que l'hydrocarbure à l'aide duquel il a été préparé soit du cymène ordinaire. Il produit en abondance de l'acide paratoluique par l'oxydation avec l'acide nitrique.

Le Tableau suivant est un sommaire des résultats provenant de l'examen des produits résultant de l'action de la chaleur, sur l'huile de térébenthine ordinaire.

4000^{cc} de térébenthine donnèrent :



(Passant à 140°)	75^{cc}	(20°– 70°)	380^{cc}	Cédèrent envir. 200^{cc} de pentène presque pure.
		(70–100)	160	15^{cc} de benzine et d'heptène C^7H^{12}.
		(100–120)	170	70^{cc} de toluène et d'heptène C^7H^{12}.
		(120–145)	200	150^{cc} de métaxylène avec C^7H^{12}.
(140°–200°)	850^{cc}	(145–170)	845	Composés principalement de cymène et terpilène, environ à volume égal; avec un peu de polyterpènes.
		(170–190)	290	

Résidu non distillé

(Résidu au-dessous de 200°) . . . . 650^{cc}
(Perte, principalement sous forme de gaz) 1225^{cc}

Action de températures plus élevées sur l'huile de térébenthine. — Le pentène n'a plus été trouvé parmi les produits, lorsque la vapeur de l'huile de térébenthine a été dirigée à travers le tube de fer chauffé au rouge à un degré visible en plein jour, ou à des températures plus hautes. Dans ce cas, une grande quantité de gaz se développe, et le corps constituant le plus volatil du produit liquide est la benzine. Je n'ai pas examiné les hydrocarbures moins volatils, produits simultanément, mais je ne doute pas que la relation de ceux-ci donnée plus haut (p. 121) ne soit correcte. Quoi qu'il en soit, ils possèdent très peu d'intérêt pour les recherches présentes, en tant que résul-

tant évidemment de réactions secondaires : ils se présentent ordinairement parmi les produits de l'action de la chaleur sur beaucoup d'hydrocarbures.

Action de la chaleur sur le citrène, sur le terpilène, sur le colophène et sur le camphène. — L'essence de citron fut employée comme source de *citrène*. On prit la portion bouillant au-dessous de 177°, la vapeur de 340^{cc} passa à travers le tube de fer, en opérant exactement comme pour la térébenthine, en conservant la température aussi bas que possible. En distillant le liquide, une quantité appréciable de pentène fut obtenue, concordant dans ses propriétés générales avec le produit de la térébenthine.

On prépara environ un demi-litre de *terpilène* par l'action de l'acide sulfurique dissous sur de la terpine cristallisée. Traité de la même manière que la térébenthine, le terpilène parut subir peu de changement, et ce fut seulement lorsqu'on le fit passer de nouveau à travers le tube chauffé plus fortement qu'une quantité appréciable de produits volatils fut obtenue. Une partie du pentène, séparée par fractionnement, prit l'odeur caractéristique, et une détermination de la densité de la vapeur prouva sa composition.

Poids du liquide............	0,0909
Volume de vapeur observé...	71^{cc},30
Baromètre..................	746^{mm},00
H à 99°....................	319^{mm},00
Densité de la vapeur........	34,05
Théorie pour C^5H^8..........	34,00

On essaya ensuite de préparer du colophène avec la térébenthine, par l'action d'acide sulfurique fort. Il fut débarrassé des camphènes volatils, etc., par distillation, d'abord seul, ensuite dans la vapeur. En raison de son haut point d'ébullition, la vapeur ne put être obtenu[illegible] chaudière séparée et l'on trouva plus commo[illegible]

le liquide tomber lentement dans un tube de fer, chauffé comme d'habitude. On prit 600^{cc} pesant 548^{gr}. Un peu de gaz fut perdu et 542^{cc} de liquide furent condensés. Mais ce système donna très peu de produits bouillant au-dessous de 180°. En les dirigeant de nouveau à travers le tube chauffé à une température un peu plus élevée, la décomposition se produisit, mais les principaux produits volatils furent la benzine et ses homologues.

Le camphène, préparé par le monohydrochlorhydrate d'essence de térébenthine, se résout en hydrocarbures liquides d'une manière permanente, lorsqu'il est chauffé fortement dans des tubes de verre scellés.

A des températures plus hautes, il se produit en même temps un peu de colophène visqueux. On n'obtint pas de pentène. Cet hydrocarbure mérite un examen plus approfondi.

Conclusions générales.

On peut tirer les conclusions suivantes des résultats décrits dans ce Mémoire :

1. Quand l'huile de térébenthine ordinaire est exposée à la température du rouge naissant, la plus grande part est transformée de quatre manières différentes :

a. Par conversion isomérique en un terpène ;

b. Par polymérisation en un colophène ;

c. Par résolution en cymène et hydrogène

$$C^{10}H^{16} = C^{10}H^{14} + H^2;$$

d. En se divisant en 2 molécules d'un pentène (1)

$$C^{10}H^{16} = 2C^5H^8.$$

(1) Il peut être remarqué ici que Berthelot trouva le pentane C^5H^{12} parmi les produits résultant de l'action de l'acide iodhydrique sur l'huile de térébenthine (*voir* plus loin).

Voilà probablement les changements immédiats qu'elle subit, les petites quantités d'autres hydrocarbures produites simultanément étant le résultat de réactions secondaires provenant de la continuation de l'action de la chaleur sur quelques-uns d'entre eux.

2. Le citrène abandonne le même pentène; le terpilène également le cède, quoique moins promptement.

3. Le pentène obtenu par les terpènes est identique avec l'isoprène.

4. Ce pentène est aisément polymérisé par la chaleur en terpilène : $2C^5H^8 = C^{10}H^{16}$.

5. Il paraît probable, d'après la transformation facile de $2C^5H^8$ en $C^{10}H^{16}$, et *vice versa*, que la molécule de terpilène est composée de deux moitiés symétriques

$$(C^5H^8) = (C^5H^8).$$

6. Le pentène de la térébenthine, ou isoprène, comme on pourrait l'appeler maintenant, est un homologue inférieur ou isomérique avec un homologue inférieur de l'heptène d'esprit de résine qui a été démontré par Morris (*loc. cit.*) être probablement le diméthylpropylallène

$$CH^3CH{:}C{:}CH.C^3H^7.$$

7. De même que le pentène est polymérisable, par la chaleur ou l'action de l'acide sulfurique, en un dipentène, l'heptène peut être converti en un diheptène (Renard, Tilden et Morris). $C^{14}H^{24}$ est un liquide bouillant entre 235° et 240°. Il paraît avoir beaucoup des propriétés des terpènes.

J'ai l'intention d'examiner davantage ce composé, avec l'idée de m'assurer si l'on peut le considérer comme un véritable homologue de la térébenthine. Nous aurions alors

deux séries parallèles, les termes respectifs se correspondant ainsi qu'il suit :

C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-4}
C^3H^4	C^6H^8
C^4H^6	C^8H^{12}
C^5H^8	$C^{10}H^{16}$
C^6H^{10}	$C^{12}H^{20}$
C^7H^{12}, etc	$C^{14}H^{24}$, etc.

Les termes alternant des séries de terpènes, contenant un nombre impair d'atomes de charbon, peuvent être conçus formés par l'union d'un nombre pair avec un nombre impair de la série C^nH^{2n-2}. Ainsi

$$C^5H^8 + C^6H^{10} = C^{11}H^{18}.$$

Des huit formules possibles pour le pentène, trois, savoir celles des acétylènes substitués, sont exclues par la considération que le composé particulier dont on s'occupe ici ne donne pas de dérivés métalliques. La formule pour l'isoprène doit être choisie parmi les cinq suivantes :

Ethylallène	$CH^3CH^2CH:C:CH^2$
α-diméthylallène	$CH^3CH:C:CH.CH^3$
β-diméthylallène	$CH^3{}_2C:C:CH^2$
α-méthylcrotonylène	$CH^3CH:CH.CH:CH^2$
β-méthylcrotonylène	$CH^2:C(CH^3)CH:CH^2$

J'ai déjà fait remarquer dans un autre journal (*Chem. News*, t. XLVI, 1882, p. 4) la relation de quelques-unes de ces formules avec les formules (*Chem. Soc.*, p. 33, 80) proposées il y a quelques années pour les terpènes naturels, mais tout en affirmant de nouveau ma conclusion que les terpènes ne sont en aucun sens des composés aromatiques, ni constitués sur le type de la benzine; je préfère m'abstenir pour le présent de pousser plus loin la théorie quant à leur constitution probable.

REMARQUES SUR LE MÉMOIRE PRÉCÉDENT;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences de M. Tilden sont fort importantes pour la théorie des carbures isomères de l'essence de térébenthine. Elles confirment l'opinion que ces carbures n'appartiennent pas à la série aromatique, opinion que je soutiens depuis longtemps. J'ai montré en 1867 (*Bulletin de la Soc. chimique,* 2e série, t. XI, p. 16, 22, 24, 25, 29, 31, 32, 100, 102, 104) que tous ces carbures fournissent un hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, lorsqu'on les traite par l'acide iodhydrique; j'en ai conclu (même Recueil, t. XI, p. 33) qu'ils résultent d'un carbure $C^{10}H^8$ (ou C^5H^8 en atomes), doublé par polymérisation, et j'en ai déduit (même Recueil, t. XI, p. 189) les termes fixes de la capacité de saturation relative (valence) du camphène et du terpilène.

J'ai développé depuis quinze ans toute cette théorie dans mes cours et dans mon *Traité de Chimie organique,* t. I, p. 171 de la 2e édition) (1). J'ai proposé à cette occasion le mot *monomère* pour désigner le générateur primitif des corps polymérisés. M. Bouchardat, l'un de mes élèves, a reproduit synthétiquement le terpilène avec un carbure de ce type, identique ou isomère. J'ai même formé synthétiquement un carbure $C^{10}H^8$ (C^5H^8 en atomes) par la combinaison directe, opérée entre 400° et 500°, des deux carbures gazeux fondamentaux, le propylène et l'acétylène libres :

$$C^6H^6 + C^4H^2 = C^{10}H^8.$$

Cette réaction est homologue de la synthèse que j'ai également réalisée du crotonylène, par la combinaison

---

(1) Dans la 1re édition, p. 127 (1872).

directe au rouge sombre de l'éthylène et de l'acétylène libres :

$$C^4H^4 + C^4H^2 = C^8H^6.$$

Quant aux liens entre la série terpilénique et la série aromatique, ils résultent de certaines décompositions et ils sont établis :

1° Par la transformation de l'essence de térébenthine en cymène par perte d'hydrogène, laquelle commence dès 400° à 450°, comme je l'ai observé en 1853;

2° Et par la métamorphose en carbures benzéniques à la chaleur rouge, que j'ai étudiée en 1867. En réalité, la série terpénique constitue une série aussi distincte de la série aromatique que de la série grasse. Elle dérive des carbures $(C^{10}H^8)^n$ et spécialement du carbure $(C^{10}H^8)^2$, au même titre que la série grasse dérive des carbures $(C^2H^2)^n$, et la série aromatique de l'acétylène $(C^4H^2)^n$, et plus spécialement de la benzine $(C^4H^2)^3$.

C'est par une même loi de polymérisation que prennent naissance les termes fondamentaux qui servent de pivot à chacune des séries dominantes des carbures d'hydrogène et à leurs dérivés.

SUR LA SATURATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LES BASES;

PAR M. A. JOLY.

On peut titrer des solutions aqueuses d'acide phosphorique en se servant, pour fixer la limite de neutralisation, d'une matière colorante désignée dans le commerce sous les noms d'*hélianthine*, de *tropéoline* OO ou d'*orangé n°* 3 de la maison Poirrier. Quelques gouttes d'une solution aqueuse très étendue de cette substance (0^{gr},05 pour 100

d'eau) communiquent à une solution saline neutre ou alcaline une coloration jaune, qui vire au rouge en présence des acides. Lorsque, dans une solution d'acide phosphorique libre, additionnée de quelques gouttes de cette matière colorante, on fait tomber peu à peu une solution alcaline de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux ou de baryte, on reconnaît que la liqueur vire au jaune, c'est-à-dire que la neutralisation est atteinte lorsque l'on a versé exactement $1^{éq}$ de chacune de ces bases.

Le titrage des solutions d'acide phosphorique peut aussi être effectué avec une très grande netteté, en ajoutant au liquide acide quelques gouttes d'une solution alcoolique très étendue de la *pthaléine du phénol*. Ce liquide ne communique à un liquide acide aucune coloration; mais, si l'on y verse une solution alcaline, il arrive un moment où la liqueur vire brusquement au rouge. A ce moment, on reconnaît que l'on a fait réagir sur l'acide phosphorique un volume de la solution alcaline correspondant à $2^{éq}$ de base pour $1^{éq}$ d'acide phosphorique.

Ainsi, tandis que, vis-à-vis de l'orangé n° 3, la saturation de l'acide phosphorique est atteinte pour $1^{éq}$ de base, il faut, en présence de la phtaléine du phénol, $2^{éq}$ de base pour neutraliser le même acide.

C'est là un exemple très net, bien propre à mettre en évidence ce fait, que la neutralité d'un sel, formé par un acide fort et une base forte, varie avec la nature du réactif coloré employé à la constater.

Ce fait conduit d'ailleurs à une conséquence pratique digne d'intérêt. L'emploi simultané des deux matières colorantes indiquées plus haut permet de doser, par liqueur titrée, l'acide phosphorique en présence d'un acide monobasique, tel que l'acide chlorhydrique. Ce dernier, en effet, est neutralisé par $1^{éq}$ d'une solution basique, quelle que soit la matière colorante employée pour indiquer la limite de saturation.

Prenons comme exemple le liquide acide qui résulte de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure de phosphore : il contient $1^{éq}$ d'acide phosphorique pour $3^{éq}$ d'acide chlorhydrique. Après avoir ajouté à ce liquide quelques gouttes d'orangé n° 3, versons peu à peu une solution alcaline étendue, titrée ou non ; la saturation sera atteinte pour un volume V de cette liqueur. Au liquide qui est maintenant d'un jaune clair, ajoutons quelques gouttes de phtaléine et continuons à verser la liqueur alcaline; la couleur rouge apparaît lorsqu'on a versé un nouveau volume de celle-ci égal à $\frac{V}{4}$.

Avec le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique qui résulte de la décomposition par l'eau du perchlorure de phosphore, on constate que le rapport des volumes de la solution alcaline qui saturent un même volume de la liqueur acide, en présence de l'orangé d'une part, et de la phtaléine de l'autre, est de 6 à 7.

D'une façon générale, soient x et y les volumes d'une solution alcaline titrée qui satureraient séparément l'acide phosphorique et un acide monobasique (¹) contenus dans une dissolution, en présence de l'orangé, et V le volume total de la liqueur alcaline, on aura la relation

$$x + y = V'.$$

Si V′ est le volume de la même solution alcaline qui sature le mélange des deux acides en présence de la phtaléine du phénol, on aura, cette fois,

$$2x + y = V'.$$

(¹) Nous supposons ici qu'on s'est préalablement assuré de la netteté du virage en présence de l'une ou l'autre des deux matières colorantes. Il est, en effet, quelques acides monobasiques qui présentent, sous ce rapport, des différences très marquées. Ainsi l'acide acétique ne peut être titré avec l'orangé; le virage est très net au contraire avec la phtaléine.

De la comparaison de ces deux équations, on tire les poids respectifs de l'acide phosphorique et de l'acide monobasique contenus dans le mélange. La différence des deux volumes $V' - V$ permet de calculer immédiatement le poids de l'acide phosphorique, si celui-là seul intéresse.

J'indiquerai, dans une prochaine Communication, quelques autres résultats simples, auxquels conduit l'emploi comparatif de ces deux matières colorantes pour l'analyse des phosphates, et pour le titrage de quelques acides et de leurs mélanges. L'acide borique, en particulier, offre des réactions d'une très grande netteté.

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR QUELQUES RÉACTIFS COLORÉS;

PAR M. A. JOLY.

Les matières colorantes connues sous les noms d'*héliantine*, de *tropéoline* OO ou d'*orangé* n° 3 de la maison Poirrier n'éprouvent aucun changement de couleur par leur mélange avec une dissolution d'acide borique étendue ou concentrée, à la température ordinaire ou à l'ébullition. L'acide borique n'agit pas d'ailleurs sur la matière colorante comme le ferait un alcali; car il suffit d'ajouter une trace d'acide chlorhydrique à une dissolution concentrée d'acide borique, colorée en jaune par quelques gouttes du réactif coloré, pour faire virer brusquement au rouge la matière colorante.

Il est facile de vérifier, en s'appuyant sur cette propriété de l'acide borique, que, dans une dissolution de borax, quelque étendue qu'elle soit, l'acide borique est déplacé vis-à-vis de $1^{éq}$ de soude par $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide nitrique. Si l'on verse, en

effet, une liqueur titrée de l'un de ces acides dans une dissolution renfermant un poids connu de borax, colorée en jaune par quelques gouttes d'une dissolution très étendue d'orangé n° 3 ou d'hélianthine, on reconnaît que la teinte vire au rouge lorsque la soude contenue dans la dissolution est saturée par un poids équivalent de l'acide réagissant.

Il résulte de là qu'une dissolution de borax se comportera, vis-à-vis des acides forts, en présence de l'orangé, comme une liqueur alcaline ou un carbonate alcalin, et le titrage d'une dissolution de borax se fera comme celui d'une liqueur alcaline; la substitution de l'orangé n° 3 au tournesol permet d'effectuer cette opération avec une très grande précision.

Inversement, une dissolution de borax peut être employée au titrage des acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, et elle présente cet avantage sur les dissolutions de soude, d'ammoniaque ou de baryte, que le titre se conserve rigoureusement sans que les vases de verre soient altérés. Mais le borax est peu soluble dans l'eau et ses dissolutions agiront toujours comme des liqueurs alcalines faibles. J'ai déterminé, par titrage, les poids de borax contenus dans 1^lit d'une dissolution saturée à diverses températures et calculé les poids de soude équivalents :

Températures.	$NaO, 2BoO^3 + 10HO$.	$NaO, 2BoO^3$.	$NaO(31)$.
°	gr	gr	gr
0	22,73	12,02	5,64
4	26,26	13,94	6,55
11	33,99	17,98	8,44
16	42,78	22,62	10,62
20	57,49	33,11	15,55
33	106,82	56,48	26,53

Mais la netteté du virage est telle que l'emploi des dissolutions étendues de borax ne présente aucun inconvénient.

Le titrage de ces dissolutions se fera par comparaison avec une liqueur normale d'acide sulfurique. J'ai préparé cependant des dissolutions dont le titre s'est trouvé parfaitement exact en dissolvant dans l'eau un poids déterminé de borax prismatique, purifié par plusieurs cristallisations et obtenu, en dernier lieu, en petits cristaux, séché par expression, et enfin par exposition à l'air libre pendant plusieurs jours.

Une base alcalino-terreuse, telle que la chaux, combinée à l'acide borique, est également déplacée en totalité par un poids équivalent d'un acide fort. Dissolvons dans un volume connu d'acide chlorhydrique titré un poids déterminé d'un borate alcalino-terreux ; puis, à cette liqueur rougie par quelques gouttes du réactif coloré, ajoutons une solution ammoniacale titrée jusqu'à ce que la couleur vire au jaune faible. A ce moment l'acide chlorhydrique, qui n'est pas combiné à la chaux, est neutralisé et, de la comparaison des volumes des deux dissolutions alcaline et acide employées, il sera facile de déduire le poids de la base contenue dans le sel dissous. Si le borate est anhydre et si l'on s'est assuré par un essai préalable qu'il ne renferme que de l'acide borique et de la chaux, on obtiendra l'acide borique par différence.

Ainsi, sur un bel échantillon de borate de chaux d'Asie Mineure, qui m'avait été remis par M. Desmazures, j'ai vérifié que la matière contenait 30,10 pour 100 de chaux ; le calcul donne 30,21 pour 100, en admettant pour formule du minéral $3CaO, 4BoO^3 + 6HO$, formule établie par M. Pisani.

Un borate de chaux cristallisé, obtenu en faisant bouillir avec du carbonate de chaux pur une dissolution concentrée d'acide borique et auquel M. Ditte (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 783) assigne la formule

$$3BoO^3, CaO + 4HO,$$

doit renfermer 16,56 pour 100 de chaux; comme moyenne de plusieurs essais concordants, j'ai obtenu 16,48 pour 100.

Bien que cette méthode d'analyse ne permette de calculer la teneur en acide borique que par différence, elle peut néanmoins rendre de grands services pour vérifier la composition des borates alcalins ou alcalino-terreux.

La *phtaléine du phénol*, qui vire si nettement au rouge par les bases fortes en présence des acides forts et même de l'acide acétique, ne peut servir au titrage des dissolutions d'acide borique. Lorsqu'on verse la dissolution alcaline goutte à goutte dans la liqueur acide additionnée de phtaléine, on observe que la liqueur prend bientôt une légère coloration violacée, dont la teinte se fonce lentement.

TITRAGE DES SUCRES PAR LA LIQUEUR DE FEHLING

PROCÉDÉ SUIVI AU LABORATOIRE MUNICIPAL DE PARIS,

Dirigé par M. Ch. GIRARD.

La liqueur normale se prépare avec $34^{gr},65$ de sulfate de cuivre pur et sec, dissous dans 200^{cc} d'eau distillée et mélangés avec 173^{gr} de sel de Seignette dissous au préalable dans 480^{cc} de lessive de soude pure, de densité 1,14. On agite le mélange et on l'étend avec de l'eau distillée, de façon à compléter 1^{lit} à la température de 15°. 10^{cc} de cette liqueur doivent être réduits exactement par $0^{gr},05$ de glucose pur et sec.

Cette liqueur s'altérant à la lumière, on la conserve dans des flacons en verre jaune, ou mieux entourés de papier noir, et on cesse de l'employer au bout d'un mois de préparation. Avant de s'en servir, on vérifie si elle ne se réduit pas spontanément par l'ébullition, auquel cas on y ajoute un peu de potasse caustique.

Pour avoir des résultats exacts, la liqueur ne doit pas renfermer plus d'un demi-centième de sucre.

La quantité d'oxyde de cuivre ramenée à l'état d'oxydule n'est pas la même avec les différents sucres et varie même avec la dilution de la liqueur.

Ainsi l'on admet que 1^{mol} de glucose (180^{gr}) réduit 5^{mol} d'oxyde de cuivre. M. Soxhlet a trouvé qu'en employant des solutions de sucre à $\frac{1}{100}$, 2^{mol} de sucre répondaient aux nombres suivants de molécules de cuivre :

	Fehling pur.	Fehling avec 4^{vol} d'eau.
Glucose......	10,52	10,12
Lévulose.......	10,14	9,72
Lactose........	7,4	7,4
Galactose......	9,8	9,4
Sucre interverti.	10,12	9,70
Maltose........	6,09	6,41

Pour décolorer 10^{cc} de liqueur de Fehling normale répondant à 0,050 de glucose, il faut 0^{gr},0635 de lactose anhydre ou 0,075 de maltose.

ÉTUDE SUR L'ABSORPTION DU BIOXYDE D'AZOTE PAR LES SELS DE PROTOXYDE DE FER;

PAR M. JULES GAY.

Dans son Traité de Mécanique chimique, M. Berthelot, parlant des composés formés par les gaz avec les liquides, s'exprime ainsi : « Quand la solubilité d'un gaz dans un liquide est considérable, le caractère chimique du phénomène s'accentue davantage; par suite, la solubilité croît, en général, avec la pression suivant des lois différentes de celles de Dalton et qui varient d'après la nature individuelle du gaz. Trois cas généraux peuvent alors se présenter :

« 1° La dissolution du gaz est détruite complètement par l'action du vide ou par la présence d'une quantité, soit illimitée, soit incessamment renouvelée, d'un gaz étranger.

» Les solutions aqueuses du gaz ammoniac, du gaz sulfureux, du gaz cyanhydrique, etc., sont dans ce cas [1]. »

C'est dans cette même catégorie qu'il faut ranger les composés que forme le bioxyde d'azote avec les sels de protoxyde de fer. J'ai repris l'étude de ces composés au double point de vue de la mesure des tensions de dissociation et de la quantité de chaleur dégagée, à l'aide des méthodes et des instruments de précision introduits dans la science par MM. H. Sainte-Claire Deville, Debray et Berthelot.

---

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 146.

I.

HISTORIQUE.

Priestley, le premier, a signalé le fait de l'absorption du bioxyde d'azote, appelé alors *gaz nitreux,* par les sels de protoxyde de fer. Humboldt et Vauquelin ([1]) s'en occupèrent ensuite. « Ils conclurent de leurs expériences que le gaz nitreux (bioxyde d'azote) et une partie de l'eau de la solution se décomposent mutuellement; que l'oxygène de l'eau se combine avec l'oxygène et une portion de l'azote du gaz nitreux, pour former de l'acide nitrique; et que son hydrogène, s'unissant avec l'azote restant, forme de l'ammoniaque ([2]). » Davy, reprenant ensuite cette question, remarque que l'erreur de ces chimistes est probablement due à ce que la solution imprégnée de gaz nitreux fut, dans leurs expériences, exposée à l'action de l'air.

H. Davy, dans ses recherches si remarquables et si pleines d'observations intéressantes, sur les composés oxygénés de l'azote, a fait une étude attentive de ce phénomène ([3]). Il rappelle d'abord que, d'après Proust, il existe deux variétés de sulfate de fer, le vert et le rouge; dans le vert, l'oxyde contient 27 pour 100 d'oxygène, dans le rouge, 48 pour 100. Le sulfate vert, dit-il, a

---

([1]) Humboldt et Vauquelin, *Scher. J.*, t. III, p. 81.

([2]) *Biblioth. britann.*, Genève, t. XX, 29; 1802.

([3]) *Researches chemical and philosophical,* etc. [Recherches chimiques et philosophiques, principalement sur l'oxyde nitreux ou l'air nitreux déphlogistiqué (de Priestley) et sa respiration], par H. Davy. 1 vol. in-8° de 580 pages. Londres, Johnson, 1800. — Des extraits considérables et une analyse détaillée de cet ouvrage ont été publiés dans la *Bibliothèque britannique,* t. XIX, XX et XXI. — Berthollet en a rendu compte, d'après la *Bibl. brit.*, dans les *Annales de Chimie*, 1re série, t. XLI à XLV. — Voir aussi : *Note respecting the absorption of nitrous gas by solutions of green sulphate and muriate of iron* (*Nicholson Journ.*, t. I, 1802, p. 107-109).

beaucoup d'affinité pour l'oxygène; il l'enlève à l'atmosphère, à l'acide muriatique oxygéné, à l'acide nitrique puis il vient à l'absorption du gaz nitreux par les solutions de sulfate ; il établit successivement les points suivants :

1° La solution de sulfate rouge de fer n'a que peu ou point d'affinité pour le gaz nitreux, et la solution de sulfate ordinaire n'absorbe ce gaz qu'au prorata du sulfate vert qu'elle contient.

2° Les solutions de sulfate vert dissolvent le gaz nitreux, en quantité proportionnelle à leur degré de concentration (ou, en d'autres termes, à la quantité de fer au minimum qu'elles contiennent), sans le décomposer, aux températures ordinaires.

3° Aux températures élevées, entre 200° et 300° F. (93° et 149° C.), les trois quarts du gaz nitreux se dégagent inaltérés ; le dernier quart, par suite d'une décomposition de l'eau, donne de l'azote, de l'ammoniaque et du peroxyde de fer.

4° Le changement de couleur produit par l'introduction de l'acide nitrique dans une solution de sulfate de fer ordinaire, exactement analogue à celui qu'occasionne dans cette solution la présence du gaz nitreux, est dû à la décomposition de l'acide, par suite de la combinaison de son oxygène avec l'oxyde vert et de son gaz nitreux avec la solution.

5° Enfin le gaz nitreux, en combinaison avec la solution de sulfate vert, est capable d'exercer une forte attraction sur l'oxygène libre, ou faiblement combiné, et de s'unir avec lui pour former l'acide nitrique.

Davy ajoute que le muriate vert (chlorure ferreux) et le nitrate vert de fer absorbent aussi le gaz nitreux et peuvent le dégager par la chaleur. Il conseille l'emploi de la solution de muriate, de préférence à celle de sulfate, pour absorber le gaz nitreux, que le muriate absorbe plus éner-

giquement que les autres sels de fer, et pour le séparer de l'oxyde nitreux ou du gaz nitrogène.

On voit combien sont précises les indications de Davy sur les propriétés de ce composé; il a attribué le premier à sa formation la coloration que prend une dissolution de sulfate de fer en présence d'un composé oxygéné de l'azote, réaction qui devait fournir plus tard à Desbassayns de Richemont un moyen de reconnaître la présence des azotates ou de l'acide nitrique, et à M. Pelouze un procédé très commode de préparation du bioxyde d'azote.

M. Peligot (1) a repris cette question en 1833, et c'est à son Mémoire que se reportent tous les Traités de Chimie, pour faire connaître la composition et les propriétés des corps qui nous occupent. Il confirme d'abord et précise l'observation de Davy que « tous les sels de protoxyde de fer solubles jouissent, quand ils sont dissous, de la propriété d'absorber, par leur contact avec le bioxyde d'azote, une proportion déterminée de ce gaz; l'acide du sel n'exerce aucune influence sur la combinaison, et la quantité de bioxyde d'azote absorbé est proportionnelle à la base ». M. Peligot a donné le premier la mesure de la quantité de gaz absorbé par ces solutions et fixé la formule de ces composés. La quantité de bioxyde d'azote absorbé est de $1^{éq}$ pour $4^{éq}$ ($Fe = 28$) ou 2^{at} de fer ($Fe = 56$), et ainsi la formule de ces composés serait

$$4(FeSO^4) + AzO^2 + Aq,$$
$$4(FeCl) \quad + AzO^2 + Aq.$$

M. Peligot fait remarquer que le bioxyde d'azote et le sel de protoxyde de fer ne changent pas de nature dans cette réaction; car l'emploi de la chaleur ou du vide peut

(1) Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIV, p. 17; 1833.

dégager tout le bioxyde d'azote et laisser le sel inaltéré. Toutefois, par l'action de la chaleur ou en présence d'un excès de bioxyde d'azote, une partie du bioxyde d'azote peut être décomposée et former de l'azote en même temps qu'un sel de peroxyde de fer. Il cherche ensuite à déterminer la véritable nature du composé formé et examine pour cela l'action de différents réactifs, particulièrement de la potasse, sur la solution nitreuse. Nous reviendrons plus loin sur cette réaction. Enfin M. Peligot ajoute qu'il n'a pu obtenir de cristaux de ce composé.

Depuis le Mémoire de M. Peligot, ces composés n'ont été l'objet d'aucune étude suivie. Tous les ouvrages classiques ont reproduit ses conclusions et la formule qu'il leur assigne. Toutefois, par suite de l'emploi par les uns de la notation par équivalents, par les autres de la notation atomique, des erreurs se sont glissées dans la reproduction de la formule de ces composés. Plusieurs leur ont attribué la formule 2Fe pour 1 AzO^2 (Fe = 28 et $AzO^2 = 30$), doublant ainsi la proportion du bioxyde d'azote indiquée par M. Peligot.

Mais plusieurs auteurs se sont occupés, quoique d'une façon accessoire, de quelques-unes des propriétés de ces corps. Nous avons déjà vu que H. Davy avait signalé la coloration du sulfate de fer en présence de l'acide nitrique et des nitrates. Bussy et Lecanu ([1]) remarquent, mais en le regardant comme un fait normal et non comme le résultat de la présence des produits nitrés, que l'acide sulfurique à 66° peut dissoudre le sulfate de fer au minimum en se colorant en rouge, et que cette dissolution passe facilement au maximum par l'action de divers corps oxygénants ou de la chaleur seule.

Desbassayns de Richemont ([2]) montre que le protoxyde

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXX, p. 20; 1825.
([2]) Lettre à l'Académie des Sciences, 27 avril 1835.

de fer dissous dans l'acide sulfurique concentré est un réactif excellent pour reconnaître, par la coloration rose ou violette plus ou moins foncée qu'il prend, la présence du bioxyde d'azote libre ou naissant, de l'acide azotique et des azotates. M. Jacquelain (1) a étudié le degré de sensibilité de ce procédé et précisé les conditions de son emploi.

Lenssen (2) a contredit le fait établi par Davy, Peligot et universellement admis; il a soutenu que le bioxyde d'azote pur ne colore pas une solution fraîchement préparée et totalement privée d'air de vitriol vert; la coloration est due, selon lui, à la formation d'acide hypoazotique résultant de la présence d'un peu d'air. Cette opinion a été aussitôt combattue. W. Kalle et W. Prickarts (3) en particulier, après avoir répété les expériences de Lenssen, ont confirmé absolument les conclusions de M. Peligot.

Graham (4) a constaté que le chlorure ferreux sec absorbe aussi un peu de bioxyde d'azote; sa solution alcoolique en absorbe beaucoup plus et le bioxyde d'azote peut en être retiré inaltéré par une ébullition prolongée.

On voit qu'il a été bien peu ajouté à ce que l'on savait sur ce sujet depuis les travaux de Davy et ceux de M. Peligot. On ignorait, en particulier, comment variait la quantité de bioxyde d'azote absorbée avec la température. On savait que le gaz absorbé se dégage dans le vide; mais on n'avait pas mesuré la force élastique qu'il peut acquérir au contact de la solution et déterminé par suite la loi suivant laquelle son absorption varie avec la pression; on ne connaissait pas et l'on n'avait pas mesuré par suite la chaleur dégagée dans cette réaction; enfin la couleur en

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 194; 1843.

(2) *J. prakt. Chem.*, t. LXXXII, p. 50. — *Jahresber.*, p. 153; 1861.

(3) *Anal. Zeitschr.*, t. I, p. 24. — *Jahresber.*, p. 305; 1861.

(4) *Phil. Mag.*, *Ann.*, t. IV, p. 266 et 331. — *Schw.*, t. LV, p. 200. — *Gmelin Kraut's*, 6e édit., t. III, p. 355.

était décrite d'une manière vague et n'avait pas été étudiée par le seul moyen précis, le spectroscope. Ce sont ces différents points que j'ai tâché de préciser dans l'étude qui va suivre et dont il me reste à exposer les résultats.

II.

J'ai repris la détermination en poids et en volume des quantités de bioxyde d'azote absorbées par des sels de fer de nature et de concentration différentes et à diverses températures.

Pour les mesures en poids, je me suis servi de tubes à essai de la capacité de 25^{cc} à 30^{cc}, suivis d'un tube en U à chlorure de calcium, afin de retenir la vapeur d'eau entraînée par le courant gazeux. Ce tube recevait, soit un poids déterminé de sel ferreux cristallisé auquel on ajoutait ensuite de l'eau distillée récemment bouillie, soit un volume connu d'une solution où le fer au minimum était dosé par le permanganate de potasse. La tare de l'appareil à absorption était faite par un appareil identique, lesté avec du mercure ou des grains de plomb, et déplaçant exactement le même volume d'air. Les tubes étaient fermés par des boulettes de cire tarées. On chassait d'abord l'air des appareils par un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique secs, afin d'éviter toute oxydation du bioxyde d'azote.

Les appareils, pendant l'absorption, étaient plongés dans l'air, ou bien dans un bain de glace fondante ou d'eau à une température connue. Le courant gazeux régulier passait pendant une heure et demie au moins, temps nécessaire pour obtenir la saturation de la solution. Lorsque celle-ci était un peu concentrée et la température peu élevée, il fallait même prolonger le courant pendant plusieurs heures. Pour les déterminations en volume, je me suis servi, soit d'éprouvettes à gaz dans lesquelles j'introduisais, à l'aide d'une petite seringue à bec courbe,

un volume connu et dosé de solution ferreuse, soit de tubes semblables aux uréomètres d'Yvon, d'une capacité de 80^{cc} à 100^{cc}, surmontés, pour la mesure et l'introduction de la solution ferreuse, d'un tube de 10^{cc} de capacité divisé en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube. Il est indispensable d'agiter vivement et à plusieurs reprises pour obtenir une absorption complète. Si l'on ne prend pas cette précaution, la couche superficielle de la solution se sature promptement, et, comme elle ne se diffuse dans le reste du liquide qu'avec une extrême lenteur, il faut attendre plusieurs jours pour que l'absorption cesse; encore une agitation du tube détermine alors presque toujours une absorption nouvelle.

Voici le résultat de ces expériences. Je les ai groupées d'après le genre du sel employé et dans l'ordre des températures croissantes :

1° *Déterminations en poids.*

A. Avec le sulfate ferreux ($FeSO^4 + 7HO$).

I. 2^{gr} de sulfate de fer ont absorbé, à la température de 0°, $0^{gr},160$ de bioxyde d'azote; soit 11,1 pour $1^{éq} = 28$ de fer au minimum.

II. 2^{gr} de sulfate dissous dans 5^{cc} d'eau distillée ont absorbé $0^{gr},155$ de bioxyde d'azote, à 0°, soit 10,7 pour $1^{éq}$ de fer.

III. 3^{gr} de sulfate dissous dans 10^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},205$ de gaz, à 6°, soit 9,5 pour $1^{éq}$ de fer.

IV. 15^{cc} d'une solution de sulfate ferreux contenant $0^{gr},542$ de fer ont absorbé $0^{gr},209$ de gaz, à 10°, soit 10,8 pour $1^{éq}$ de fer.

V. 10^{cc} d'une solution concentrée de sulfate contenant $0^{gr},542$ de fer ont absorbé $0^{gr},248$ de gaz, à 10°, soit 9,2 pour $1^{éq}$ de fer.

VI. $30^{gr},028$ d'une solution de sulfate contenant $2^{gr},12$ de fer ont absorbé $0^{gr},556$ de bioxyde d'azote, à 12°, soit 7,34 pour $1^{éq}$ de fer.

VII. 25^{cc} d'une solution de sulfate contenant $1^{gr},055$ de fer ont absorbé $0^{gr},287$ de bioxyde d'azote, à 15°, soit 7,6 pour $1^{éq}$ de fer.

VIII. 25^{cc} d'une solution de sulfate contenant $0^{gr},559$ de fer ont absorbé $0^{gr},159$ de gaz, à 15°, soit 7,9 pour $1^{éq}$ de fer.

IX. 25^{cc} d'une solution de sulfate contenant $1^{gr},137$ de fer ont absorbé $0^{gr},310$ de gaz, à 16°, soit 7,6 pour $1^{éq}$ de fer.

X. 25^{cc} d'une solution de sulfate contenant $0^{gr},804$ de fer ont absorbé $0^{gr},212$ de gaz, à 17°, soit 7,38 pour $1^{éq}$ de fer.

XI. $12^{gr},508$ d'une solution de sulfate contenant $0^{gr},943$ de fer ont absorbé $0^{gr},156$ de gaz, à 25°, soit 4,6 pour $1^{éq}$ de fer.

XII. $11^{gr},932$ d'une solution de sulfate contenant $0^{gr},836$ de fer ont absorbé $0^{gr},137$ de gaz, à 26°, soit 4,7 pour $1^{éq}$ de fer.

XIII, XIV, XV. $12^{gr},458$, $12^{gr},474$, $16^{gr},268$ de la même solution ont absorbé respectivement $0^{gr},171$; $0^{gr},160$; $0^{gr},203$ de bioxyde d'azote, à 26°, soit 5,4; 5,1; 4,9 pour $1^{éq}$ de fer au minimum.

XVI. 2^{gr} de sulfate dissous dans 5^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},084$ de gaz, à 26°,5, soit 5,8 pour $1^{éq}$ de fer.

XVII. 1^{gr} de sulfate dissous dans 10^{cc} d'eau a absorbé $0^{gr},045$ de gaz, à 26°,5, soit 6,2 pour $1^{éq}$ de fer.

XVIII. 2^{gr} de sel dissous dans 10^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},081$ de gaz, à 26°,5, soit 5,6 pour $1^{éq}$ de fer.

XIX. $12^{gr},252$ d'une solution de sulfate de fer contenant $0^{gr},998$ de fer ont absorbé $0^{gr},143$ de gaz, à 27°, soit 4,0 pour $1^{éq}$ de fer.

XX. $12^{gr},102$ de la même solution contenant $0^{gr},985$ de fer ont absorbé $0^{gr},160$ de gaz, à 27°,8, soit 4,5 pour $1^{éq}$ de fer.

XXI. $12^{gr},092$ d'une solution contenant $0^{gr},886$ de fer ont absorbé $0^{gr},136$ de gaz, à 27°,8, soit 4,3 pour $1^{éq}$ de fer.

B. Avec le sulfate de fer ammoniacal

$$(FeSO^4 + AzH^4SO^4 + 6HO).$$

I. 50^{cc} d'une solution de sulfate double contenant $0^{gr},575$ de fer ont absorbé $0^{gr},210$ de bioxyde d'azote, à 0°, soit 10,2 pour $1^{éq}$ de fer.

II. 2^{gr} de sulfate double dissous dans 5^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},100$ de gaz, à 0°, soit 9,8 pour $1^{éq}$ de fer.

III. 3^{gr} de sulfate double dissous dans 11^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},170$ de gaz, à 5°, soit 11,1 pour $1^{éq}$ de fer.

IV. 50^{cc} de la même solution qu'à l'expérience I ont absorbé $0^{gr},153$ de gaz, à 15°, soit 7,45 pour $1^{éq}$ de fer.

V. 2^{gr} de sulfate double dissous dans 5^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},060$ de gaz, à 26°,5, soit 5,9 pour $1^{éq}$ de fer.

VI. 2^{gr} de sulfate double dissous dans 10^{cc} d'eau ont absorbé $0^{gr},058$ de gaz, à 26°,5, soit 5,6 pour $1^{éq}$ de fer.

C. Avec le protochlorure de fer (FeCl).

I. 13^{gr},905 d'une solution de chlorure contenant 2^{gr},393 de fer ont absorbé 0^{gr},602 de gaz, à 21°,5, soit 7,03 pour 1^{éq} de fer.

II, III. 13^{gr},868 et 13^{gr},872 d'une même solution de chlorure ont absorbé : la première, 0^{gr},584 ; la deuxième, 0^{gr},619 de gaz, soit 6,85 et 7,26 pour 1^{éq} de fer.

IV. 13^{gr},861 de la même solution contenant 2^{gr},386 de fer ont absorbé 0^{gr},5925 de gaz, à 21°,5, soit 6,95 pour 1^{éq} de fer.

V, VI, VII, VIII. 11^{gr},918 ; 14^{gr},116 ; 12^{gr},369 et 13^{gr},796 d'une même solution de chlorure contenant respectivement 1^{gr},057 ; 1^{gr},252 ; 1^{gr},096 et 1^{gr},224 de fer au minimum ont absorbé, à 25°, 0^{gr},225 ; 0^{gr},269 ; 0^{gr},227 et 0^{gr},277 de gaz, soit 5,95 ; 6,01 ; 5,80 et 6,33 pour 1^{éq} de fer.

IX, X, XI, XII. Quatre tubes contenant respectivement 12^{gr},501 ; 12^{gr},510 ; 12^{gr},522 et 12^{gr},512 d'une même solution de chlorure ferreux, et par suite 1^{gr},560 ; 1^{gr},561 ; 1^{gr},562 et 1^{gr},561 de fer au minimum ont absorbé, à 25° : 0^{gr},332 ; 0^{gr},337 ; 0^{gr},336 et 0^{gr},328 de bioxyde d'azote, soit 5,96 ; 6,04 ; 6,02 et 5,88 pour 1^{éq} de fer.

2° *Déterminations en volumes.*

A. Avec le sulfate de protoxyde de fer.

I. 6^{cc} d'une solution de sulfate de fer contenant 0^{gr},294 de fer ont absorbé, à 8°, 82^{cc},9 (ramenés à 0° et 760^{mm}) de gaz, soit, en poids, 10,6 pour 1^{éq} de fer.

II. 3^{cc} du même sulfate contenant 0^{gr},147 de fer ont absorbé 41^{cc},3 de bioxyde, à 8°, soit 10,4 pour 1^{éq} de fer.

III. 1^{cc} du même sulfate contenant 0^{gr},049 de fer a absorbé 12^{cc},5 de bioxyde, à 8°, soit 9,6 pour 1^{éq} de fer.

IV. 1^{gr},874 de sulfate ferreux introduit avec de l'eau distillée dans une éprouvette à gaz contenant 159^{cc} de bioxyde d'azote (à 0° et 760^{mm}) en ont absorbé après six mois, à la température finale de 12°,5 et sous la pression de 765^{mm}, 107^{cc} (0°, 760^{mm}), soit 0^{gr},144 ou 10,6 pour 1^{éq} de fer.

V. 4^{cc} d'une solution de sulfate contenant 0^{gr},322 de fer ont absorbé 65^{cc} de gaz, à 13°,5, soit, en poids, 7,6 pour 1^{éq} de fer.

VI. 4^{cc} d'une solution contenant 0^{gr},297 de fer ont absorbé 57^{cc},8 de bioxyde, à 14°, soit 7,3 pour 1^{éq} de fer.

VII. 4^{cc} d'une solution contenant 0^{gr},376 de fer ont absorbé 47^{cc},3 de bioxyde, à 25°,5, soit 4,7 pour 1^{éq} de fer.

VIII. 4^{cc} de la même solution ont absorbé, à la même température, $47^{cc},5$ de gaz, soit 4,7 pour $1^{éq}$ de fer.

B. Avec le sulfate double de fer et ammoniaque.

I. 5^{cc} d'une solution de sulfate double contenant $0^{gr},239$ de fer ont absorbé $30^{cc},6$ de gaz, à 22°, soit 4,8 pour $1^{éq}$ de fer.

II. 7^{cc} d'une solution contenant $0^{gr},297$ de fer ont absorbé $55^{cc},4$ de bioxyde, à 25°,5, soit 5,7 pour $1^{éq}$ de fer.

C. Avec le chlorure de fer.

I. 25^{cc} d'une solution de chlorure contenant $3^{gr},751$ de fer saturés de bioxyde d'azote, à la température de 4° et sous la pression atmosphérique, ont fourni, par la pompe à mercure, 994^{cc} de bioxyde d'azote, soit 9,96 pour $1^{éq}$ de fer.

II. 8^{cc} d'une solution de chlorure contenant $0^{gr},525$ de fer ont absorbé $132^{cc},9$ de bioxyde, soit 9,5 pour $1^{éq}$ de fer à 12°.

III. 2^{cc} d'une solution de chlorure contenant $0^{gr},428$ de fer ont absorbé $83^{cc},3$ de gaz, à 16°, soit 7,3 pour $1^{éq}$ de fer.

IV, V. 1^{cc} de la même solution a absorbé une fois $43^{cc},9$, une autre fois $43^{cc},1$ de gaz, soit 7,7 et 7,6 pour $1^{éq}$ de fer, à 16°.

VI. 2^{cc} d'une solution de chlorure contenant $0^{gr},530$ de fer ont absorbé 105^{cc} de gaz, à 16°, soit 7,45 pour $1^{éq}$ de fer.

VII. 2^{cc} d'une solution contenant $0^{gr},363$ de fer ont absorbé $71^{cc},7$, à 19°,5, soit 7,4 de gaz pour $1^{éq}$ de fer.

VIII. 2^{cc} de la même solution ont absorbé, à la même température, $73^{cc},2$ de gaz, soit 7,6 pour $1^{éq}$ de fer.

IX. 2^{cc} d'une solution de chlorure contenant $0^{gr},312$ de fer ont absorbé $60^{cc},9$ de gaz, à 22°, soit 7,3 pour $1^{éq}$ de fer.

X. 12^{cc} d'une solution étendue de chlorure contenant $0^{gr},314$ de fer ont absorbé $45^{cc},1$ de gaz, à 25°,2, soit 5,7 pour $1^{éq}$ de fer.

XI, XII. 10^{cc} de la même solution ont absorbé dans une expérience $35^{cc},76$ de bioxyde et dans l'autre $35^{cc},83$, à 25°,2, soit 5,1 pour $1^{éq}$ de fer.

Toutes ces déterminations ont été faites sous la pression atmosphérique, et les volumes ramenés à 0° et 760^{mm}.

Je résume ces observations dans les Tableaux suivants, dans lesquels se trouvent mentionnés seulement, avec la na-

ture du sel ferreux employé, la température à laquelle a eu lieu l'absorption, le poids de fer au minimum contenu dans 100^{cc} de la solution employée, afin de juger du degré de dilution de cette solution, et enfin le poids de bioxyde d'azote absorbé, rapporté à 1^{éq} = 28 de fer.

1° *Mesures en poids.*

	A. Avec le sulfate ferreux.		
	T.	Fe pour 100^{cc}.	AzO^2 pour 28 Fe.
I	0°	»	11,1
II	0	8,7	10,7
III	6	5,0	9,5
IV	10,0	3,61	10,8
V	10,0	7,57	9,2
VI	12,0	8,48	7,34
VII	15,0	4,22	7,6
VIII	15,0	2,23	7,9
IX	16,0	4,54	7,6
X	17,0	3,22	7,4
XI	25,0	9,45	4,6
XII	26,0	8,73	4,7
XIII	26,0	8,73	5,4
XIV	26,0	8,73	5,1
XV	26,0	8,73	4,9
XVI	26,5	8,7	5,8
XVII	26,5	2,0	6,2
XVIII	26,5	4,0	5,6
XIX	27,0	10,0	4,0
XX	27,8	10,0	4,5
XXI	27,8	8,8	4,3

Moyennes.

0° à 10°	10,2
12 à 17	7,5
25 à 27,8	5,0

B. Avec le sulfate double.

	T.	Fe pour 100cc.	AzO^2 pour 28 Fe.
I	0°	1,15	10,2
II	0	5,7	9,8
III	6	3,5	11,1
IV	15,0	1,15	7,45
V	26,5	5,7	5,9
VI	26,5	2,8	5,6

Moyennes.

0° à 6°	10,3
15	7,45
26,5	5,7

C. Avec le chlorure.

	T.	Fe pour 100cc.	AzO^2 pour 28 Fe.
I	21°,5	23,9	7,03
II	21,5	23,9	6,85
III	21,5	23,9	7,26
IV	21,5	23,9	6,95
V	25,0	11,0	5,95
VI	25,0	11,0	6,01
VII	25,0	11,0	5,80
VIII	25,0	11,0	6,33
IX	25,0	15,6	5,96
X	25,0	15,6	6,04
XI	25,0	15,6	6,02
XII	25,0	15,6	5,88

Moyennes.

21°,5	7,02
25	6,00

2° *Mesures en volumes.*

A. Avec le sulfate ferreux.

	T.	Fe pour 100cc.	AzO^2 pour 28 Fe.
I	8°	5,2	10,6
II	8	5,2	10,4
III	8	5,2	9,5
IV	12,5	»	10,6
V	13,5	8,1	7,6
VI	14,0	7,4	7,3
VII	25,5	9,45	4,72
VIII	25,5	9,45	4,74

Moyennes.

8° à 12°,5	10,3
13,5 à 14	7,45
25,5	4,73

B. Avec le sulfate double.

	T.	Fe pour 100cc.	AzO^2 pour 28 Fe
I	22°,5	4,7	4,8
II	25,5	4,5	5,7

Moyennes.

22° à 25°,5	5,2

C. Avec le chlorure.

	T.	Fe pour 100cc.	AzO^2 pour 28 Fe.
I	4°	15,0	9,96
II	12,0	6,56	9,52
III	16,0	21,4	7,3
IV	16,0	21,4	7,7
V	16,0	21,4	7,6
VI	16,0	26,5	7,45
VII	19,5	18,2	7,4
VIII	19,5	18,2	7,6
IX	22,0	15,6	7,3
X	25,0	2,6	5,7
XI	25,0	2,6	5,1
XII	25,0	2,6	5,1

Moyennes.

4° à 12°	9,74
16 à 22	7,5
25	5,3

Il résulte de l'examen de ces Tableaux et des moyennes qui les terminent que, malgré l'emploi de dissolutions très variées par le genre du sel et par le degré de dilution (variant de $1^{gr},15$ à $26^{gr},5$ de fer dans 100^{cc} de la solution), la quantité de bioxyde d'azote absorbée est indépendante du genre du sel, du degré de dilution de la solution et proportionnelle au poids de fer au minimum qu'elle contient.

La quantité de gaz absorbée varie aussi avec la température.

Tant que celle-ci reste inférieure à $12°,5$, le poids de gaz absorbé est sensiblement 10 pour $1^{éq} = 28$ de fer, soit $\frac{1}{3}$ d'équivalent de gaz pour $1^{éq}$ de fer; la formule du composé formé est donc

$$3FeSO^4 + AzO^2,$$
$$3FeCl + AzO^2.$$

Au-dessous de $12°,5$, le poids de gaz absorbé n'est plus que 7,5 pour $1^{éq}$ de fer, soit $4^{éq}$ de fer pour 1 de bioxyde d'azote, ce qui correspond à la formule

$$4FeSO^4 + AzO^2,$$
$$4FeCl + AzO^2.$$

C'est la formule donnée par M. Peligot et reproduite, sauf l'erreur que nous avons signalée, dans tous les livres. On voit, par les déterminations nombreuses que nous avons faites, que cette formule n'est vraie que si l'on opère à une température un peu plus élevée que la température moyenne. La proportion du gaz absorbé est sensiblement plus grande à froid; et, à partir de 25°, les solutions satu-

rées à une température inférieure perdent rapidement une partie de leur gaz et n'en gardent plus qu'une quantité comprise entre 5 et 6 pour 28 de fer, soit $6^{éq}$ ou $5^{éq}$ de fer pour un seul de bioxyde d'azote.

III.

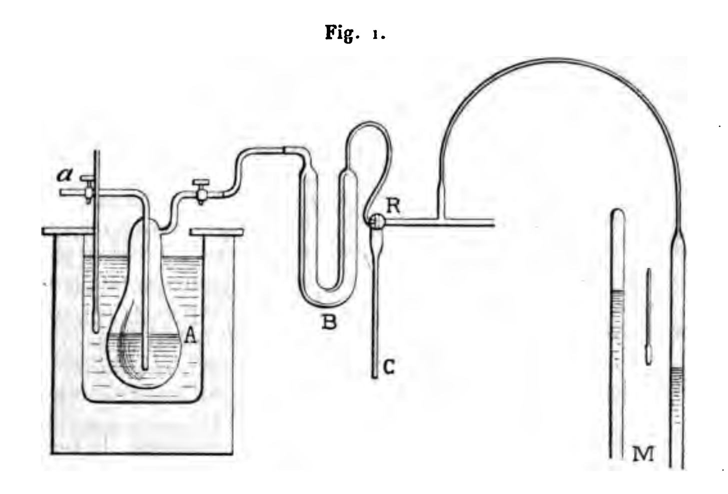
Ainsi le poids de gaz absorbé est indépendant de la nature du sel et du degré de dilution de la solution ; il est proportionnel à la quantité de fer contenue dans la solution. Les nombres obtenus correspondent d'ailleurs à une composition définie de ce composé. Il semble donc bien naturel de conclure, avec M. Peligot, que le composé formé par le bioxyde d'azote avec les sels ferreux est une véritable combinaison et non une simple dissolution.

Mais, s'il en est ainsi, ce composé doit présenter des tensions de dissociation définies et, en opérant avec la pompe à mercure, comme dans les expériences classiques de MM. Debray, Isambert, etc., ou encore en déterminant l'absorption dans des tubes sous des pressions différentes de la pression atmosphérique, tant que la proportion de gaz contenu ne correspondra pas à un nouveau composé, la tension du gaz au contact de la solution devra rester constante. Or, malgré tout le soin apporté à mes expériences plusieurs fois répétées, je n'ai pu observer rien de semblable ; j'ai toujours vu, au contraire, la force élastique du gaz au contact du sel ferreux diminuer en même temps que la quantité de gaz contenue dans la dissolution. Seulement la variation n'a pas lieu conformément à la loi de Dalton, et la quantité de gaz absorbée n'est pas proportionnelle à la pression qu'exerce le gaz sur la solution. Le rapport du volume du gaz dissous à la pression, et, par suite, le coefficient de solubilité, va en augmentant à mesure qu'on retire du gaz de la solution et que la quantité qui y reste devient plus petite, la température restant constante.

L'appareil dout je me suis servi est l'appareil classique de MM. Debray et Isambert.

A est un ballon laveur de Cloëz (*fig.* 1) dont les tubulures d'entrée et de sortie sont munies de robinets en verre; B est un tube desséchant à chlorure de calcium réuni au ballon d'absorption par un caoutchouc épais et à la pompe à mercure par un tube de plomb; M est un manomètre

Fig. 1.



barométrique réuni à la pompe par un tube de plomb. Toutes les jointures ont été soigneusement mastiquées au mastic Golaz. Le tube manométrique est divisé et jaugé. Les pressions ont été mesurées au cathétomètre.

On introduit dans le ballon A 25^{cc} d'une solution ferreuse où le fer est dosé par le permanganate de potasse; on balaye soigneusement tout l'appareil par un courant prolongé d'hydrogène ou d'acide carbonique sec; puis, le vide étant fait dans la machine et le robinet R dans la position indiquée par la figure, on fait arriver en *a* un courant de bioxyde d'azote sec et pur qui s'échappe par l'extrémité inférieure du tube C; on agite en même temps le ballon A; lorsque le courant a passé pendant assez long-

temps, on ferme le robinet a, on agite à plusieurs reprises le ballon et on ne note la hauteur du mercure dans le manomètre que lorsque celle-ci, malgré l'agitation du ballon, est devenue invariable. Le ballon A est plongé d'ailleurs dans un bain d'eau à température connue, entouré d'enceintes protectrices. On procède ensuite à l'extraction du gaz contenu dans la dissolution, en le recueillant dans une éprouvette graduée; on s'assure que le gaz est du bioxyde d'azote pur, intégralement absorbable par une solution ferreuse, et l'on agite vivement le tout en maintenant le ballon dans l'eau.

Voici les résultats de quelques expériences :

Expérience I. — Le ballon A a reçu 25^{cc} de sulfate ferreux pur; il en a été extrait, du 31 décembre 1879 au 10 janvier 1880, un volume total de $505^{cc},1$ de bioxyde d'azote (ramené à 0° et 760); la solution était décolorée; je me suis assuré que, jusqu'à la fin, le gaz était entièrement absorbable par un sel ferreux et par suite du bioxyde d'azote pur. En retranchant de ces $505^{cc},1$ le gaz contenu dans l'appareil de A en M, il reste pour le gaz absorbé par la solution $437^{cc},6$.

Voici maintenant, dans une première colonne, la température t du ballon A; dans une deuxième, la pression H du gaz au contact de la solution; dans une troisième, le volume V contenu dans la solution; dans une quatrième, enfin, le rapport $\frac{V}{H} \times \frac{760}{25}$, c'est-à-dire le coefficient de solubilité du gaz dans la solution, calculé en supposant vraie la loi de Dalton.

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
°	mm	cc	
7,5	703,1	437,6	18,91
7,8	560,0	396,5	21,49
8,0	486,8	346,4	21,61
7,1	424,2	303,2	21,67
7,1	370,2	288,7	23,68
7,3	320,0	267,9	25.44
7,4	265,4	241,7	27,66

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
°	mm	cc	
7,5	235,4	224,9	29,03
6,6	208,7	217,6	31,68
6,8	186,0	194,1	31,71
7,0	171,5	185,1	32,80
7,1	160,5	174,8	33,07
6,1	134,0	157,9	35,81
6,5	73,1	87,4	36,33
5,8	43,1	69,4	48,94
5,6	22,6	21,4	28,79

Expérience II. — Le ballon A a reçu 25^{cc} de chlorure ferreux pur, contenant 3^{gr},751 de fer au minimum. La solution ayant été saturée de bioxyde d'azote, il en a été extrait, du 14 janvier au 20 février 1880, 993^{cc},8 de gaz, déduction faite du gaz contenu dans l'appareil de A à M, et la solution a été décolorée.

Voici le Tableau des pressions successives du bioxyde d'azote à mesure qu'on en retirait au moyen de la pompe à mercure. La pression n'était mesurée qu'après avoir agité vivement le ballon A, et obtenu un niveau fixe dans le tube manométrique M.

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
°	mm	cc	
4,5	673,0	993,8	44,87
3,8	595,8	961,6	49,06
3,6	482,0	905,7	57,12
3,3	453,1	881,1	59,10
3,5	419,0	831,2	60,28
4,3	400,2	812,0	61,68
4,5	349,7	789,4	68,61
7,1	340,0	696,9	62,29
8,4	330,6	653,9	60,10
8,4	288,7	612,9	63,[illegible]
8,3	260,9	571,9	6[illegible]
8,3	229,0	530,1	[illegible]
8,6	204,0	486,7	[illegible]
8,4	184,1	446,9	[illegible]
9,3	166,0	400,3	[illegible]

t.	H.	V.	$x = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
o	mm	cc	
10,0	133,3	305,8	69,73
9,2	105,6	266,4	76,67
12,3	106,0	225,5	64,66
12,4	84,0	187,2	67,73
12,0	60,6	142,7	71,56
12,0	41,5	101,9	74,63
12,0	25,3	57,3	68,82
12,2	12,6	13,8	33,28

Expérience III. — Le ballon A a reçu 24^{cc} de chlorure ferreux bien pur contenant 2^{gr},271 de fer au minimum. La solution ayant été saturée de bioxyde d'azote, il en a été extrait, du 7 au 11 décembre, 446^{cc},4 (0°, 760) de gaz intégralement absorbable par les solutions ferreuses, c'est-à-dire de bioxyde d'azote pur; la solution a été entièrement décolorée; essayée au permanganate, elle en décolorait la même quantité que la solution introduite dans le ballon.

Voici le Tableau contenant les résultats de l'expérience.

t.	H.	V.	$x = \frac{V \times 760}{H \times 24}$.
o	mm	cc	
10,4	482,0	446,4	29,32
10,6	387,5	420,9	34,39
10,6	340,7	391,2	36,35
8,8	273,2	371,6	43,06
9,0	247,4	350,1	44,81
9,0	210,4	312,4	46,99
9,5	182,7	277,2	48,04
8,8	146,2	239,0	51,74
9,0	124,5	204,3	51,96
8,2	81,1	155,0	60,51
7,0	55,8	118,0	66,94
7,4	37,8	78,4	65,68
7,7	21,5	39,2	57,73
8,0	11,0	14,5	41,74

Expérience IV. — Le ballon a reçu 20^{cc} de solution de chlorure ferreux contenant 1^{gr},844 de fer. Le volume de bioxyde d'azote extrait de la solution, du 19 au 23 décembre, a été de 410^{cc},9.

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 20}$.
°	mm	cc	
12,4	469,3	410,9	33,25
11,8	393,0	391,9	37,89
11,8	354,8	362,6	38,83
11,8	327,7	326,9	37,89
11,8	280,4	293,0	39,71
11,8	232,0	257,8	42,22
11,8	189,0	222,5	44,73
11,3	141,7	184,6	49,47
11,4	101,8	143,1	53,39
11,5	67,7	101,5	56,96
11,5	36,3	60,0	62,77
10,5	12,4	14,5	44,38

Expérience V. — Le ballon a reçu 25cc d'une solution de sulfate de fer ammoniacal, contenant 1gr,250 de fer. Le volume de gaz extrait du 27 au 30 décembre a été de 229cc,2.

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
°	mm	cc	
12,0	490,4	229,2	11,28
11,8	417,3	211,1	15,38
11,8	354,0	181,9	15,62
12,0	292,1	157,2	16,35
11,6	221,7	126,1	17,30
11,5	157,3	95,8	18,51
11,5	95,7	62,1	19,73
11,5	34,9	24,1	21,00
11,4	20,9	5,0	7,26

Expérience VI. — Le ballon a reçu 25cc d'une solution étendue de sulfate de fer ammoniacal, contenant 0gr,685 de fer, et il en a été extrait, du 11 au 13 janvier 1883, 137cc, 8 de bioxyde d'azote.

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 25}$.
°	mm	cc	
11,0	562,1	137,8	7,45
11,5	450,5	119,0	8,02
11,4	329,0	98,6	9,12
11,4	222,0	79,6	10,88
11,4	158,5	61,5	11,79
10,4	102,0	42,0	12,49
10,8	22,8	7,8	10,40

Expérience VII. — Une dernière expérience a été faite en maintenant le ballon contenant la solution ferreuse dans la glace fondante pendant toute la durée de l'expérience. En voici les résultats : le ballon A a reçu 20^{cc} d'une solution bien pure et neutre de sulfate de fer ammoniacal contenant $0^{gr},440$ de fer au minimum. Le volume de bioxyde d'azote extrait de la solution saturée a été de $109^{cc},1$ (du 8 au 13 mai 1884). Les résultats de l'expérience sont contenus dans le Tableau suivant :

t.	H.	V.	$\alpha = \frac{V \times 760}{H \times 20}$.
o	mm	cc	
o	685,0	109,1	6,05
o	493,7	104,9	8,07
o	346,4	90,7	9,95
o	220,9	75,0	12,90
o	105,0	50,3	18,20
o	41,3	18,0	16,56

Afin de pouvoir interpréter plus facilement les résultats de ces expériences, je les ai réunis dans un Tableau graphique (*fig.* 2), construit de la manière suivante : les ordonnées représentent en millimètres le nombre obtenu pour le coefficient de solubilité, c'est-à-dire le volume de gaz évalué à 0° et sous la pression normale, que dissoudrait l'unité de volume de solution ferreuse, sous la pression normale, si la loi de Dalton était vraie dans ce cas; les abscisses représentent, aussi en millimètres, le quart du nombre qui mesure la pression du gaz au contact de la solution; on a ainsi $y = \alpha$ et $x = \frac{H}{4}$. On a inscrit à côté de chaque point la température correspondante. Celle-ci est restée assez souvent et assez longtemps constante pour qu'il soit possible de suivre la marche du phénomène pour une température déterminée.

Or, si l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux était une combinaison comparable à celle du gaz ammoniac avec les chlorures, par exemple, le phénomène

Fig. 2

Fe Cl II.
Fe. I. IV.
Fe. I. III.
Fe SO⁴ I.
Fe Am. 2 SO⁴ V.
Fe Am. 2 SO⁴ VII.
Fe Am. 2 SO⁴ VI.
A. H² de Ba d'après Roscoë et Dittmar

serait représenté, à température constante, par une parallèle à l'axe des y

$$H = C,$$

la valeur de C dépendant de la nature de la combinaison formée et de la température; si c'était, au contraire, une solution obéissant aux lois de Dalton, le phénomène serait représenté par une parallèle à l'axe des x

$$\alpha = k,$$

la valeur de k décroissant quand la température augmente.

Un coup d'œil jeté sur la figure montre que ni l'une ni l'autre de ces hypothèses n'est réalisée. Les points correspondant à une même température se trouvent à peu près en ligne droite; la variation de la solubilité avec la pression du gaz peut donc être représentée par une droite de la forme

$$\alpha = a - bH,$$

ou, plus exactement, par une courbe parabolique à très faible courbure,

$$\alpha = a - bH + cH^2.$$

La valeur de a est d'ailleurs d'autant plus grande que la température est plus basse.

J'ai calculé la valeur des coefficients pour quelques-unes des séries d'observations où la température était restée constante. Je donne dans le Tableau suivant les équations représentant la marche du phénomène pour les températures sensiblement constantes; et avec l'équation, les valeurs calculées de α, en face des valeurs observées α'. Une colonne contient les différences $\alpha' - \alpha$; celles-ci sont presque toujours dans le sens prévu par la légère différence entre la température de l'observation et celle pour laquelle l'équation a été établie, c'est-à-dire positive quand la tem-

pérature de l'expérience est un peu inférieure à celle de l'équation, et négative dans le cas contraire.

Il est à remarquer que la courbe et l'équation fournie par l'expérience VII, pendant laquelle la température a été maintenue soigneusement à 0°, concordent tout à fait avec celles fournies par les autres expériences.

Expérience I ($FeSO^4$)

$\alpha = 40,29 - 0,045\,H$ à 7°,1.

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' — α.	t.
mm				o
160,5	33,07	33,07	0	7,1
171,5	32,57	32,80	+0,23	7,0
186,0	31,92	31,71	—0,21	6,8
208,7	30,90	31,68	+0,78	6,6
235,4	29,70	29,03	—0,67	7,5
265,4	28,35	27,66	—0,69	7,4
320,0	25,89	25,44	—0,45	7,3
370,2	23,03	23,68	+0,05	7,1
424,2	21,20	21,67	+0,47	7,1

Expérience II (FeCl).

$\alpha = 91,15 - 0,094\,H$ à 8°,4.

mm				o
184,1	73,85	73,78	—0,07	8,4
204,0	71,98	72,50	+0,52	8,6
229,0	69,63	70,34	+0,71	8,3
260,9	66,63	66,63	0	8,3
288,7	64,01	63,05	—0,96	8,4
330,6	60,07	60,10	+0,03	8,4

$\alpha = 79,49 - 0,14\,H$ à 12°,4.

mm				o
41,5	73,68	74,63	+0,95	12,0
60,6	71,01	71,56	+0,55	12,0
84,0	67,73	67,73	0	12,4
106,0	64,65	64,66	+0,01	12,3

Expérience III (Fe Cl).

$\alpha = 59,18 - 0,058\,\mathrm{H}$ à 9°.

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' — α.	t.
mm				°
124,5	51,96	51,96	0	9,0
146,2	50,70	51,74	+1,04	8,8
182,7	48,58	48,04	—0,54	9,5
210,4	46,98	46,99	+0,01	9,0
247,4	44,83	44,81	—0,02	9,0
273,2	43,33	43,06	—0,27	8,8

$\alpha = 56,105 - 0,058\,\mathrm{H}$ à 10°,6

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' — α.	t.
mm				°
340,7	36,35	36,35	0	10,6
387,5	33,74	34,39	+0,65	10,6
482,0	28,15	29,32	+1,17	10,4

Expérience IV (Fe Cl).

$\alpha = 66,053 - 0,1478\,\mathrm{H} + 0,000197\,\mathrm{H}^2$ à 11°,8.

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' — α.	t.
mm				°
36,3	60,94	62,77	+1,73	11,5
67,7	56,96	56,96	0	11,5
101,8	53,05	53,39	+0,34	11,4
141,7	49,06	49,47	+0,41	11,3
189,0	45,15	44,73	—0,42	11,8
232,0	42,36	42,22	—0,14	11,8
280,4	40,10	39,71	—0,39	11,8
327,7	38,77	37,89	—0,88	11,8
354,8	38,41	38,83	+0,42	11,8
393,0	38,39	37,89	—0,50	11,8

Expérience V (Fe Am 2 SO^4).

$\alpha = 21,25 - 0,0158\,\mathrm{H}$ à 11°,5.

$\alpha_1 = 21,887 - 0,0264\,\mathrm{H} + 0,0000256\,\mathrm{H}^2$ à 11°,5.

H.	α calculé.	α_1 calculé.	α' trouvé.	α' — α.	α' — α
mm					
34,9	20,70	21,00	21,00	+0,30	0
95,7	19,74	19,65	19,73	—0,01	+0
157,3	18,76	18,46	18,51	—0,25	+0
221,7	17,75	17,29	17,30	—0,45	+(
292,1	16,63	16,36	16,35	—0,28	—
354,0	15,66	15,75	15,62	—0,04	—
417,3	14,66	15,33	15,38	+0,72	-

Expérience VI ($FeAm\,2SO^4$).

$\alpha = 13,83 - 0,0129\,H$ à $11°,4$.

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' − α.	t.
mm				°
102,0	12,52	12,49	−0,03	10,4
158,5	11,79	11,79	0	11,4
222,0	10,97	10,88	−0,09	11,4
329,0	9,59	9,12	−0,47	11,4
450,5	8,02	8,02	0	11,5
562,1	7,57	7,45	−0,12	11,0

Expérience VII ($FeAm\,2SO^4$).

$a = 23,209 - 0,0518\,H + 0,000039\,H^2$ à $0°$.

H.	α calculé.	α' trouvé.	α' − α.	t.
mm				°
105,0	18,20	18,20	0	0
220,9	13,67	12,90	−0,77	0
346,4	9,95	9,95	0	0
493,7	7,14	8,07	+0,83	0
685,0	6,05	6,05	0	0

Ainsi la loi d'absorption du bioxyde d'azote par les solutions ferreuses n'est pas la loi ordinaire de solubilité des gaz ; elle se rapproche beaucoup de la loi de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau. Je m'en suis assuré en construisant, d'après les nombres donnés par MM. Roscoë et Dittmar [1], la courbe analogue pour l'ammoniaque. C'est aussi une courbe à faible courbure convexe vers l'axe des x. Pour le bioxyde d'azote, comme pour le gaz ammoniac, la solubilité du gaz sous des pressions croissantes croît moins vite que ne l'indiquerait la loi de Dalton. Toutefois, il ne me paraît pas qu'on puisse en conclure que l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux soit un phénomène du même genre que la dissolution des gaz peu solubles. Il faut remarquer, en effet, que la quan-

---

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXLII, p. 317; 1859. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVIII, p. 492; 1860.

tité de bioxyde d'azote absorbée est indépendante du degré de dilution de la solution; elle est proportionnelle à la quantité de fer au minimum que celle-ci contient; de plus, bien que le bioxyde d'azote soit absorbé en plus grande quantité à froid qu'à chaud, la loi de la variation de son absorption avec la température ne paraît pas la même que pour le gaz ammoniac. Au lieu de varier d'une façon continue avec la température, ainsi que cela résulte des expériences de MM. Roscoë et Dittmar, pour le gaz ammoniac dans l'eau, elle reste la même pour des températures assez différentes et se trouve, avec la quantité de fer que contient la dissolution, dans le rapport bien défini et très simple que M. Peligot a mesuré le premier et que j'ai vérifié, par de nombreuses expériences, en indiquant entre quelles limites de température ce rapport subsistait.

Il résulte d'ailleurs de ces expériences que par le vide, même à basse température, on peut retirer d'une solution ferreuse nitreuse la totalité de bioxyde d'azote qui y est contenue et retrouver le sel de protoxyde de fer inaltéré, décolorant la même quantité de permanganate de potasse. On peut de même chasser tout le bioxyde d'azote et retrouver le sel ferreux inaltéré en faisant passer dans la solution un courant prolongé d'un gaz inerte, d'hydrogène par exemple. Il importe seulement d'éviter dans ces opérations toute action de l'air qui oxyde immédiatement le bioxyde d'azote et par suite le sel ferreux.

Expérience I. — 8 juin. Un ballon laveur de Cloëz, dont les tubes sont munis de robinets en verre, a reçu une solution de sulfate de fer dont 5^{cc} décolorent 5^{cc},9 de permanganate de potasse. J'y fais passer un courant prolongé d'hydrogène, afin de balayer tout l'air contenu dans le ballon, puis, pendant trois heures, un courant de bioxyde d'azote. Les robinets sont fermés alors et l'appareil abandonné à lui-même pendant six jours, la température étant de 24° à 25°. On fait passer alors dans le ballon un courant d'hydrogène pur. Au bout de deux heures, la solu-

tion est entièrement décolorée, limpide, et 5^cc de cette solution décolorent encore 5^cc,9 de permanganate. Donc le bioxyde d'azote, malgré une température de 25°, n'a pas été réduit; le courant d'hydrogène l'a chassé entièrement et la solution ferreuse s'est retrouvée inaltérée.

Expérience II. — 7 juillet. Je mets dans le même ballon une dissolution d'azotate ferreux dont 5^cc décolorent 5^cc,7 de caméléon; j'y fais passer un courant d'hydrogène, puis de bioxyde d'azote et encore d'hydrogène; après trois heures, la solution est entièrement décolorée, limpide, et 5^cc décolorent encore 5^cc,7 de permanganate.

Mais on sait avec quelle facilité les sels de protoxyde de fer absorbent l'oxygène et donnent naissance à un sel ferrique insoluble ; il en est ainsi surtout si l'eau qui a servi à la dissolution n'a pas été parfaitement purgée d'air par une ébullition prolongée ; car, si l'on a pris cette précaution, les solutions obtenues, même dans des flacons incomplètement pleins, peuvent se conserver longtemps. Le bioxyde d'azote est encore bien plus avide d'oxygène; il sert alors en quelque sorte de véhicule à cet oxygène pour oxyder rapidement le sel de fer. Aussi, quand on fait les expériences précédentes avec des solutions qui n'ont pas été très bien purgées d'air, on trouve, après l'expulsion du bioxyde d'azote par le vide ou par le courant d'hydrogène, la solution légèrement oxydée et ne décolorant plus la même quantité de caméléon.

Si, dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure et contenant un gaz inerte pur tel que l'hydrogène, on introduit un peu d'une solution de sel ferreux nitreux, celle-ci, se trouvant dans une atmosphère vide de bioxyde d'azote, laisse dégager une partie de son gaz, comme on peut s'en assurer par l'augmentation du volume gazeux au-dessus de la solution. La quantité de bioxyde d'azote dégagée ainsi est d'autant plus grande que le volume d'hydrogène est plus grand; on peut en réabsorber une partie en introduisant dans l'éprouvette une nouvelle solution ferreuse;

mais on n'arrive pas à en réabsorber la totalité et à ramener le volume gazeux à ce qu'il était avant l'introduction du sel ferreux nitreux. Il en résulte que, si du bioxyde d'azote pur peut bien être absorbé intégralement par une solution de sel ferreux, il n'en est plus de même si le bioxyde d'azote est mélangé à d'autres gaz. On ne saurait donc, comme cela est indiqué cependant dans la plupart des Ouvrages de Chimie, employer les sels de protoxyde de fer pour absorber, complètement du moins, le bioxyde d'azote dans un mélange gazeux.

Ainsi l'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer n'est pas un phénomène chimique simple, comparable, par exemple, à l'absorption de l'ammoniaque par les chlorures; mais ce n'est pas davantage, c'est encore moins, un pur phénomène physique ou mécanique de dissolution ou mélange du gaz avec la solution ferreuse. La constance du rapport, sous la pression atmosphérique, entre la quantité de gaz absorbée et le poids de fer au minimum contenu dans la dissolution, quel que soit le degré de dilution de celle-ci, le montre déjà; la suite de cette étude accentuera encore davantage le caractère chimique du phénomène.

Ce travail était terminé et l'impression en était commencée quand les expériences récentes ([1]) de MM. Debray et Joannis sur la dissociation de l'oxyde de cuivre, en faisant ressortir l'influence de la dissolution d'un corps dissociable dans une autre substance, sur la tension de dissociation de ce corps, sont venues fournir une interprétation nouvelle de ces faits. Ces savants admettent en effet que « la dissolution d'un corps disso-

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 13 oct. 1884.

ciable dans un liquide incapable de contracter avec lui une combinaison chimique entraîne cependant une diminution de la tension de dissociation de ce corps », et ils font remarquer que « la dissociation comparable à tant d'égards au phénomène de la vaporisation, ainsi que l'a démontré H. Sainte-Claire Deville, s'en rapprocherait encore davantage par cette circonstance.

» Un liquide volatil auquel on ajoute un autre liquide, miscible à lui sans combinaison, émet une tension de vapeur souvent bien moindre que lorsqu'il est seul. Cette diminution dépend de la nature du liquide ajouté et aussi de sa proportion; elle est toujours d'autant plus grande que cette proportion est plus forte. C'est ce qui résulte des expériences de Regnault sur les tensions de vapeur des mélanges liquides. »

La combinaison du bioxyde d'azote avec les sels ferreux ne peut être obtenue qu'en dissolution; il n'a pas été possible de l'obtenir en faisant passer du bioxyde sur un sel ferreux sec. Or les lois de la dissociation ne sont connues que pour les composés secs; rien ne prouve qu'elles soient applicables au composé dissous qui nous occupe. Il paraît, au contraire, naturel d'admettre, après les travaux que nous venons de rappeler, que la tension de dissociation du composé ferreux nitreux varie avec la quantité de liquide dans lequel il est dissous. Lors donc que l'on commence à retirer du gaz au moyen de la pompe, la proportion du dissolvant augmente à mesure que celle du composé dissous diminue; la tension du gaz obtenu varie donc continuellement et diminue d'autant plus que la proportion du corps étranger va en augmentant. On ne saurait donc, de l'impossibilité d'obtenir dans les expériences précédentes une tension constante, conclure à la non-existence d'un composé défini, que les autres faits et particulièrement l'existence d'une chaleur constante de combinaison tendent à établir.

IV.

CHALEUR DÉGAGÉE PAR L'ABSORPTION DU BIOXYDE D'AZOTE.

L'étude de la quantité de chaleur dégagée dans cette absorption du bioxyde d'azote en est, disons-nous, une première preuve. Celle-ci est considérable, plus grande que celle dégagée par la dilution aqueuse du chlore, de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, de l'acide cyanhydrique, etc. ([1]). Légèrement variable avec le degré de dilution du sel ferreux, elle est un peu supérieure à 10^{Cal} pour l'absorption de $1^{éq}$ de bioxyde d'azote, soit 30^{gr} ou $22^{lit},3$ à 0° et sous la pression normale.

Je me suis servi pour ces déterminations des appareils et j'ai suivi la méthode indiqués par M. Berthelot ([2]).

J'ai employé des calorimètres en verre mince, fournis par M. Brewer, d'une faible valeur en eau; je me suis servi surtout des deux calorimètres suivants :

	Capacité.	Valeur en eau.
C*bp*	256^{cc}	5,94
C*bg*	524^{cc}	10,00

Le bioxyde d'azote y était amené (*fig.* 3) par un tube en verre plongeant de $0^{m},06$ dans le liquide et dont la valeur en eau, pour la partie immergée, était de $0^{gr},32$.

Les thermomètres construits par M. Baudin étaient divisés en $\frac{1}{50}$ de degré et permettaient ainsi d'évaluer facilement le $\frac{1}{100}$ et même le $\frac{1}{200}$ de degré; ils avaient été soigneusement vérifiés à l'aide d'un étalon prêté par M. Crova.

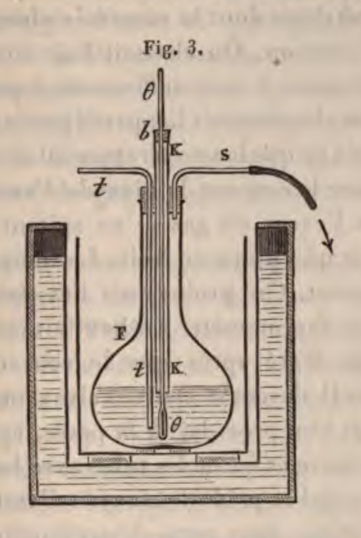
([1]) Chaleur dégagée par la dissolution de $22^{lit},3$ de chlore : 3,0; de gaz ammoniac : 8,6; de gaz sulfureux : 7,7; d'acide cyanhydrique : 6,1 (Berthelot, *Méc. chim.*, t. I, p. 511).

([2]) *Mécanique chimique*, t. I, ch. III.

Les pesées étaient faites avec une balance Becker's sons pesant 500^{gr} à moins de 1^{mgr}.

Le bioxyde d'azote servant aux expériences, préparé à l'aide de l'azotate de potasse, du sulfate de fer et de l'acide sulfurique, lavé dans la potasse, était conservé dans de grands flacons gazomètres en verre d'une capacité de 5^{lit}

Fig. 3.



à 6^{lit}, réunis par une tubulure inférieure à des flacons semblables pleins d'eau. On pouvait ainsi faire varier à volonté la pression sous laquelle s'échappait le gaz. Celui-ci, ainsi que les solutions employées, était conservé longtemps à l'avance dans le laboratoire servant aux expériences.

Ce laboratoire était une pièce sans feu, éclairée par une seule fenêtre, exposée au nord; la température y était remarquablement constante.

Voici maintenant comment on procédait aux mesures :

Le calorimètre employé, bouché par un bouchon de liège mince et luté à la cire, les tubes fermés par des boulettes de cire, était taré avec un poids supérieur à celui du

liquide à introduire et un autre ballon semblable. Puis on y introduisait la solution ferreuse, préparée à l'avance, dosée au permanganate et mesurée avec un ballon jaugé Baudin. L'augmentation du poids du ballon donnait le poids de la solution. La fiole calorimétrique était alors installée dans les enceintes habituelles, avec un thermomètre calorimétrique dont le réservoir plongeait entièrement dans la solution. On chassait l'air contenu dans la fiole par un courant d'azote suffisamment prolongé. L'air étant chassé, on abandonnait l'appareil pendant dix minutes environ, jusqu'à ce que la température fût absolument fixe. On faisait passer le courant de bioxyde d'azote en conduisant au dehors l'excès du gaz et en agitant sans cesse le ballon saisi par une pince en bois. La température s'élevait régulièrement. On prolongeait l'expérience pendant dix minutes; le thermomètre s'échauffait encore de 1 ou 2 centièmes de degré après que le courant avait cessé de passer; puis il devenait stationnaire; on notait cette température, et l'on procédait à la pesée, après avoir retiré le thermomètre et fermé les tubes avec les boulettes de cire. On avait ainsi le poids de bioxyde d'azote absorbé.

Je n'ai pu éviter dans cette détermination une petite cause d'erreur; les dimensions de la cage de la balance ne permettaient pas de faire les pesées avec le thermomètre; il fallait retirer celui-ci, et il emportait une couche liquide bien mince, mais inconnue; j'ai tâché de supprimer autant que possible cette cause d'erreur en prenant la précaution de n'introduire le thermomètre dans la fiole qu'après l'avoir plongé dans un tube semblable à celui où il était fixé dans la fiole, pleine de la même solution; de la sorte, le thermomètre introduit mouillé dans l'appareil y apportait la même quantité de liquide qu'il emportait quand on le retirait. Je n'oserais affirmer toutefois que la compensation obtenue par ce moyen fût absolument rigoureuse.

Une autre cause d'erreur, bien difficile à éviter, a dû me faire rejeter un certain nombre d'expériences : il fallait, pour atténuer autant que possible l'influence du refroidissement, employer une assez grande quantité de solution, et, d'autre part, ne pas trop prolonger l'expérience ; il en résultait que la solution ne pouvait être saturée de bioxyde d'azote et que, l'absorption continuant pendant la pesée aux dépens du gaz contenu dans la fiole au-dessus de la solution, un vide se faisait qui déterminait, quand les tubes n'étaient pas hermétiquement fermés, la rentrée de quelques bulles d'air ; cela devait augmenter le poids apparent du bioxyde d'azote absorbé.

Enfin, ces recherches exigeaient la connaissance de la chaleur spécifique des solutions ferreuses. Celles-ci ne se trouvent pas dans le Tableau des nombreuses déterminations faites par M. de Marignac ([1]). Je les ai donc déterminées directement en employant la méthode indiquée par M. Berthelot (t. I, chap. V). J'ai contrôlé d'ailleurs les résultats au moyen des nombres obtenus par M. de Marignac pour des dissolutions analogues, particulièrement pour les sels de nickel, dont il est permis de supposer que la chaleur spécifique est sensiblement la même que celle des sels de fer. J'ajouterai, comme le fait remarquer M. Berthelot, que la connaissance exacte de cette chaleur spécifique n'est pas très importante pour le résultat à obtenir. Ce qu'il importe surtout de déterminer avec grand soin, c'est l'élévation de température produite par l'absorption du bioxyde d'azote et le poids de ce gaz absorbé.

J'ai tâché de faire ces déterminations aussi exactement que possible, et je les ai multipliées, afin que la moyenne

---

([1]) *Archives des Sc. de la Bibl. univ. de Genève* (nov. et déc. 1870). — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXII (1871) ; 5e série, t. VIII (1876).

des résultats obtenus fût affranchie des causes d'erreur qu'il n'a pas été possible d'éviter entièrement.

Voici maintenant la marche du calcul et les résultats obtenus.

Soient

P le poids de la solution, en grammes;
c sa chaleur spécifique;
M la valeur en eau du calorimètre;
m la valeur de la partie immergée du thermomètre;
m' la valeur de la partie immergée du tube adducteur;
p le poids de bioxyde d'azote absorbé;
c' sa chaleur spécifique (0,232);
t la température initiale;
t' la température finale, corrigée de l'influence du refroidissement.

La quantité totale de chaleur dégagée, en petites calories, est

$$(Pc + M + m + m' + pc')(t' - t) = Q,$$

et rapportée à $1^{\text{éq}} = 30^{\text{gr}}$ de bioxyde d'azote, soit $22^{\text{lit}},3$ $(0^{\circ},760)$, elle est

$$\frac{30\,Q}{p}$$

ou, en grandes calories,

$$\frac{30\,Q}{1000p} = K.$$

J'ai admis que la température du gaz était la même que celle de la solution, hypothèse bien vraisemblable, puisque le gaz et la solution étaient disposés, longtemps à l'avance, à côté l'un de l'autre sur la même table. Au surplus, la valeur de P étant comprise entre 250^{gr} et 500^{gr}, et celle de p entre $0^{\text{gr}},500$ et $1^{\text{gr}},5$, le terme pc' influait bien peu sur le résultat et aurait pu être négligé.

Voici maintenant les résultats obtenus. Je me suis

borné à indiquer, avec la nature de la solution employée, le volume V de cette solution, le poids p de bioxyde d'azote absorbé, l'élévation $t' - t$ de la température, et enfin la quantité K de chaleur produite par l'absorption de $22^{lit},3 = 1^{éq}$ de bioxyde d'azote, évalué en grandes calories.

A. *Expériences avec le sulfate de fer.*

1° Solution à 50HO($FeSO^4$ + 50HO).

V.	p.	$t' - t$.	K.	
cc	gr	o		
220	1,443	2,13	9,7	
220	1,364	2,06	9,9	
220	1,108	1,60	9,5	moyenne... 9,7
400	1,755	1,47	9,8	
220	0,422	0,64	9,9	

2° Solution à 100HO($FeSO^4$ + 100HO).

V.	p.	$t' - t$.	K.	
400	1,062	0,96	11,1	
400	1,127	0,98	10,7	
400	0,930	0,85	11,1	
400	0,814	0,72	10,8	moyenne... 10,8
220	0,513	0,80	10,6	
340	0,683	0,71	10,8	
400	1,003	0,86	10,5	
220	0,497	0,82	11,2	

3° Solution à 200HO($FeSO^4$ + 200HO).

V.	p.	$t' - t$.	K.	
400	0,970	0,90	11,3	moyenne... 11,0
400	0,935	0,82	10,7	

B. *Expériences avec le sulfate double de fer et ammoniaque*

1° Solution à 67HO (saturée à 16°)($FeAm2SO^4$ + 67HO).

V.	p.	$t' - t$.	K.	
cc	gr	o		
400	0,857	0,70	10,1	moyenne... 10,35
335	1,300	1,33	10,6	

2° Solution à $100 HO (Fe Am 2 SO^4 + 100 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
cc	gr	o		
250	0,664	1,26	10,1	moyenne... 10,5
225	0,797	0,96	10,3	
224	0,858	1,31	10,7	
225	0,797	1,23	10,9	

3° Solution à $200 HO (Fe Am 2 SO^4 + 200 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
400	0,548	0,40	9,3	moyenne... 9,5
350	0,508	0,46	9,8	
220	0,345	0,48	9,5	

C. *Expériences avec le chlorure ferreux.*

1° Solution à $25 HO (FeCl + 25 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
cc	gr	o		
400	2,610	2,32	10,4	moyenne... 10,5
220	1,464	2,36	10,4	
400	2,800	2,53	10,6	
200	1,458	2,52	10,5	

2° Solution à $50 HO (FeCl + 50 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
400	2,250	2,02	10,1	moyenne... 10,1
200	1,084	1,95	10,2	
350	1,099	1,11	10,0	
220	0,694	1,12	10,1	

3° Solution à $100 HO (FeCl + 100 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
400	1,520	1,40	11,0	moyenne... 10,9
400	1,443	1,37	11,2	
220	0,784	1,31	11,1	
400	1,103	0,97	10,6	

4° Solution à $200 HO (FeCl + 200 HO)$.

V.	p.	t' — t.	K.	
400	0,697	0,68	11,8	moyenne... 11,8
350	0,571	0,67	12,4	
220	0,368	0,62	11,3	

En résumé, l'absorption du bioxyde d'azote par les sels

de protoxyde de fer donne lieu aux dégagements de chaleur suivants :

Avec	le sulfate à 50HO		9,7
»	»	100HO	10,8
»	»	200HO	11,0
»	»	ammoniacal à 67HO	10,35
»	»	» 100HO	10,5
»	»	» 200HO	9,5
»	le chlorure à 25HO		10,5
»	»	50HO	10,1
»	»	100HO	10,9
»	»	200HO	11.8

Ces nombres donnent lieu aux remarques suivantes :

1° Les nombres obtenus avec les solutions à 100HO sont sensiblement les mêmes pour les trois genres de sels employés : 10,8; 10,5; 10,9, soit 10,7 en moyenne. Cela conduit à voir dans le phénomène une combinaison définie où la quantité de chaleur dégagée dépend uniquement des proportions de bioxyde d'azote et de fer ([1]).

2° Cette quantité de chaleur est un peu plus grande pour les solutions très étendues de sulfate et de chlorure, un peu plus petite pour celles de sulfate ammoniacal que pour les solutions concentrées.

J'ai cherché à vérifier ces résultats en étendant d'eau les solutions nitreuses des trois genres de sels employés et la même quantité des solutions pures ayant servi à la préparation des solutions nitreuses. J'ai trouvé qu'en effet la dilution des solutions de chlorure et de sulfate donnait lieu à un léger dégagement de chaleur ; ce dégagement est plus grand pour les mêmes solutions chargées

---

([1]) La chaleur de liquéfaction du bioxyde d'azote n'étant pas connue, on ne peut vérifier si elle est notablement inférieure à la chaleur de dissolution dans les sels ferreux. Peut-être la connaissance de cette chaleur de dissolution pourra-t-elle fournir une indication pour la détermination ultérieure de la chaleur de liquéfaction de ce gaz.

de bioxyde d'azote. L'inverse a lieu pour les solutions de sulfate de fer ammoniacal; la dilution de ces solutions donne lieu à un refroidissement plus grand quand la solution est nitreuse que lorsqu'elle est pure.

En tous cas, l'effet thermique produit par la dilution de la solution atteint à peine 0,1 de celui qui est dû à la combinaison du bioxyde d'azote avec le sel ferreux.

V.

Ces résultats montrent que la solution ou la dilution des combinaisons nitreuses de sels ferreux donnent lieu à un phénomène thermique différent de celui auquel donnent lieu la solution et la dilution des sels purs. Il y avait donc lieu de chercher si la solubilité des sels nitreux suivait les mêmes lois que la solubilité des sels purs. J'ai constaté que les sels nitreux étaient plus solubles que les sels purs.

J'ai préparé dans ce but des solutions saturées à chaud de l'un des trois genres de sels essayés; j'en ai introduit une partie dans deux flacons placés à la suite l'un de l'autre, le deuxième flacon ayant simplement pour but d'empêcher la rentrée de l'air dans le premier. Ces flacons sont mis à l'étuve à la température de 35°-40°; on y fait passer d'abord un courant de gaz inerte, hydrogène, azote ou acide carbonique, pour balayer l'air, puis un courant de bioxyde d'azote, en ayant soin d'agiter fréquemment, condition nécessaire pour que l'absorption du gaz soit rapide et complète. On ferme ensuite soigneusement les orifices d'entrée et de sortie du gaz, et on abandonne les flacons à un refroidissement lent, en même temps que l'autre partie de la solution conservée intacte. Au bout de quelques jours, on trouve des cristaux dans les uns et les autres, mais sensiblement moins dans les solutions nitreuses que dans les autres.

J'ai pris la densité des solutions surnageant les cristaux en me servant de densimètres tronqués de 100gr en 100gr construits par M. Baudin et donnant les densités à 0,001 près. Or j'ai toujours trouvé la densité de la solution nitreuse supérieure à celle de la solution pure.

Voici quelques chiffres :

I. 9 *mars*. — Des solutions saturées à chaud de sulfate de fer ammoniacal et de sulfate de fer ont donné après douze jours des cristaux abondants, bien noirs, dans la solution nitreuse. Les liquides surnageants sont restés bien limpides.

Solution n° 1 de sulfate de fer ammoniacal :

Densité de la solution pure........	1,152	à 11°.
» » nitreuse.....	1,180	

Solution n° 2 de sulfate de fer :

Densité de la solution pure........	1,180	à 12°.
» » nitreuse	1,241	

Solution n° 3 de sulfate de fer :

Densité de la solution pure........	1,215	à 15°.
» » nitreuse	1,252	

II. 18 *octobre*. — Des solutions préparées de même ont donné après cinq jours de beaux cristaux et les solutions sont bien limpides.

Solution n° 1 de sulfate de fer ammoniacal :

Densité de la solution pure	1,1641	à 15°,4.
» » nitreuse..	1,1851	

Solution n° 2 de sulfate de fer ammoniacal :

Densité de la solution pure	1,166	à 15°,8.
» » nitreuse ..	1,204	

Solution n° 3 de sulfate de fer :

Densité de la solution pure......	1,2282	à 15°,6.
» » nitreuse...	1,2772	

III. 26 *octobre*. — Des solutions de sulfate de fer pré-

parées le 11 mars et conservées depuis cette époque dans des flacons clos ont donné les nombres suivants :

Densité de la solution pure......	1,221	à 15°,2.
» » nitreuse ..	1,239	

IV. 30 *octobre*. — Les solutions n° 3 du 18 octobre, essayées à nouveau, ont donné les nombres suivants :

Densité de la solution pure......	1,223	à 12°,2.
» » nitreuse ..	1,271	

V. 30 *octobre*. — Une solution de sulfate de fer préparée depuis quatre jours a donné les nombres suivants :

Densité de la solution pure	1,223	à 13°,9.
» » nitreuse ..	1,262	

VI. 4 *novembre*. — Solution de sulfate de fer ammoniacal.

Densité de la solution pure.....	1,189	à 13°,0.
» » nitreuse..	1,249	

VII. 25 *novembre*. — Solution de chlorure de fer.

Densité de la solution pure	1,440	à 13°,8.
» » nitreuse..	1,450	

VIII. 1er *décembre*. — Solution de chlorure de fer.

Densité de la solution pure	1,442	à 11°,8.
» » nitreuse ..	1,462	

IX. 10 *février*. — Solution de chlorure de fer.

Densité de la solution pure......	1,441	à 10°,7.
» » nitreuse ..	1,471	

Ainsi les sels ferreux n'ont pas la même solubilité et leurs solutions n'ont pas la même densité lorsqu'ils contiennent du bioxyde d'azote que lorsqu'ils n'en contiennent pas.

Quant aux cristaux obtenus dans les solutions nitreuses, ils sont noirs et ont la même forme que ceux obtenus dans

les solutions pures. Ces cristaux, provenant d'une solution ferreuse saturée de bioxyde d'azote à la température de 35° à 40°, ne pouvaient contenir beaucoup de bioxyde d'azote. Or je me suis assuré directement que la quantité de bioxyde d'azote retenue par une solution nitreuse à 40° est 7 à 8 fois plus grande que celle retenue par les cristaux préparés au moyen de ces solutions. Tandis que dans la solution maintenue à 40°, on trouve encore pour 1^{éq} de bioxyde d'azote 9^{éq} à 10^{éq} de protoxyde de fer, on en trouve 70 au moins dans les cristaux.

J'ai cherché alors à obtenir de pareils cristaux par l'évaporation spontanée dans une atmosphère de bioxyde d'azote sec d'une solution saturée préparée à la température ambiante. Pour cela, sous une cloche pleine de bioxyde d'azote et contenant de l'acide sulfurique et de la potasse, j'ai introduit par un tube à robinet, dans un cristallisoir disposé à l'avance, une solution, récemment préparée à la température ambiante, de sel ferreux nitreux, et j'ai abandonné à l'évaporation spontanée; j'ai bien obtenu ainsi au bout de quelques jours des cristaux de même aspect que ceux obtenus par refroidissement. Mais ils ne contenaient pas plus de bioxyde d'azote que ceux-ci. Il faut donc conclure que les solutions ferreuses nitreuses en cristallisant laissent dégager la presque totalité du bioxyde d'azote qu'elles avaient absorbé.

VI.

La coloration que prennent les sels de protoxyde de fer avec le bioxyde d'azote est assez vaguement définie par les auteurs. On la trouve qualifiée de rouge, de brun, de vert brun foncé, de noir, etc. J'ai cherché à déterminer exactement cette coloration en examinant au spectroscope les solutions de sels ferreux nitreux. Voici quels sont les phénomènes que l'on observe alors :

Après les premières bulles de gaz à travers la solution, le violet, l'indigo et le bleu disparaissent complètement jusqu'aux environs de la raie E ; le courant continuant à passer, le jaune, puis l'orangé s'affaiblissent pour être remplacés bientôt par une bande noire. Le spectre présente alors l'aspect suivant :

1° Une bande rouge formée d'une partie centrale brillante comprise sensiblement entre B (division 78 de mon micromètre) et C (84); plus exactement de $\lambda = 679$ (80) à $\lambda = 660$ (83,5) entourées de deux marges plus sombres, s'étendant l'une de $\lambda = 708$ (75) à $\lambda = 679$ (80); l'autre $\lambda = 660$, jusqu'aux limites du rouge $\lambda = 644$.

2° Une bande noire comprenant tout l'orangé et le jaune de $\lambda = 644$ à $\lambda = 574$.

3° Une bande verte, à bords très indécis, toutefois le bord droit, coïncidant sensiblement avec la raie E, plus net que le bord gauche.

Le courant continuant, le vert devient de plus en plus sombre, puis disparaît complètement; et le spectre se réduit alors à une bande rouge, un peu plus brillante à droite qu'à gauche, s'étendant de $\lambda = 708$ à $\lambda = 668$.

Enfin le rouge finit par disparaître lui-même et la solution est absolument opaque.

Je n'ai pu d'ailleurs observer aucune différence dans les résultats avec les différents sels ferreux que j'ai employés : sulfate, sulfate ammoniacal, chlorure, azotate, lactate.

Je me suis servi, comme sources de lumières, d'un chandelier à gaz pour saccharimètre de Wiesnegg, formé d'un bec Bengel à 30 jets avec cheminée de verre et de flacons plats à l'émeri d'une épaisseur de 6^{mm}. Plusieurs expériences ont été faites avec des cuves à faces parallèles de 10^{mm} et 40^{mm} d'épaisseur. L'emploi d'une couche liquide plus épaisse produit le même effet qu'un courant prolongé de bioxyde d'azote.

On obtient le même résultat en projetant sur un écran

au moyen du dispositif ordinaire le spectre obtenu par l'interposition d'un prisme à vision directe sur le trajet d'un faisceau solaire convergent ayant traversé une solution de sel ferreux nitreux. On obtient ainsi sur l'écran deux bandes verte et rouge, séparées par une bande noire, si la dissolution est peu chargée de bioxyde d'azote ou si elle est en couche mince ; on obtient une seule bande rouge si la solution est plus nitreuse ou en couche plus épaisse. Cette bande se rétrécit du côté de l'orangé à mesure que la concentration de la solution ou l'épaisseur de la couche augmente; sa limite du côté le moins réfrangible ne varie pas : c'est la limite même du rouge du spectre. Les caractères et les limites des bandes obtenues par projection sont d'ailleurs les mêmes que celles des spectres vus à travers un spectroscope horizontal.

Il résulte de cela que le passage de la lumière solaire à travers une couche assez épaisse ou assez nitreuse de sel ferreux donne une lumière monochromatique bornée à la partie la moins réfrangible du spectre; nous croyons que les physiciens pourront utiliser ce moyen d'avoir une lumière rouge pure.

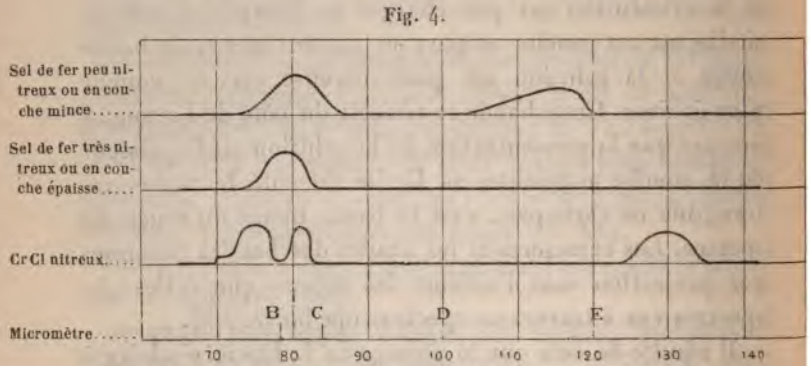
Si l'on interpose sur le trajet d'un faisceau de lumière blanche une solution en couche mince ou peu chargée de bioxyde d'azote, la lumière transmise contenant les radiations vertes avec les radiations rouges est d'une belle couleur orangée.

Le croquis ci-joint (*fig.* 4) donne l'aspect du spectre obtenu avec une solution en couche mince ou peu nitreuse et celui du spectre fourni par une solution plus nitreuse ou en couche plus épaisse.

Une solution de protochlorure de chrome chargée de bioxyde d'azote présente un spectre qui, avec d'évidentes analogies, diffère nettement de celui des sels ferreux. Ce spectre présente en effet aussi une bande rouge et une bande verte séparées par une bande noire; mais les deux

bandes brillantes sont beaucoup plus nettes, le rouge surtout, et la bande noire qui les sépare est beaucoup plus large; de plus la bande rouge est partagée en deux parties égales par une bande plus sombre.

Fig. 4.



Nota. — La hauteur des ordonnées est proportionnelle à l'intensité lumineuse des raies.

Voici, du reste, la description exacte du spectre obtenu avec un flacon de 6^{mm}.

De $\lambda = 743$ à $\lambda = 729$...	Rouge sombre.
De $\lambda = 729$ à $\lambda = 687$...	Raie brillante à bords assez nets.
De $\lambda = 687$ à $\lambda = 679$...	Raie presque noire.
De $\lambda = 679$ à $\lambda = 663$...	Raie rouge brillante et nette.
De $\lambda = 663$ à $\lambda = 520$...	Noir complet.
De $\lambda = 520$ à $\lambda = 496$...	Bande verte brillante en son milieu, mais à bords très estompés et dont les limites ne peuvent être par suite assignées avec précision.

VII.

Lorsqu'on chauffe une dissolution de sel ferreux nitreux, il se dégage du bioxyde d'azote; en prolongeant l'action de la chaleur, on chasse tout le gaz, mais la solution laisse déposer un précipité ocreux de sel ferrique.

Davy dit ([1]) que l'ébullition dégage $\frac{48}{1000}$ de gaz sans altération (la quantité absorbée étant les $\frac{60}{1000}$ du poids de la solution), et que les $\frac{12}{1000}$ restants sont décomposés en même temps qu'une certaine quantité d'eau; il se produit de l'ammoniaque et un sous-sulfate de sesquioxyde de fer insoluble. M. Peligot (*loc. cit.*) signale également le dégagement d'un peu d'azote, quand on chauffe une solution ferreuse chargée de bioxyde d'azote. D'après Carius ([2]), c'est du protoxyde d'azote qui se dégagerait dans cette réaction en même temps qu'il se dépose un sulfate de peroxyde de fer.

J'ai cherché, pour vérifier ces indications, à me placer à l'abri de l'air. Pour cela, dans une cloche graduée pleine de mercure, j'ai introduit un peu d'une solution de sel ferreux nitreux; puis, la cloche plongeant dans une éprouvette à pied contenant un peu de mercure et de l'eau au-dessus, qui enveloppait complètement la cloche graduée, j'ai chauffé cette eau par un courant de vapeur; la solution a laissé ainsi dégager du gaz et s'est décolorée; mais, par le refroidissement, la totalité du gaz dégagé a été réabsorbée. J'ai fait la même expérience en me servant, au lieu de la cloche graduée, d'un tube divisé et muni d'un bon robinet de verre; j'ai pu ainsi séparer le gaz dégagé de la solution, le recueillir dans une éprouvette et m'assurer que c'était bien du bioxyde d'azote pur. J'ai obtenu le même résultat, en introduisant dans la cloche graduée quelques cristaux de sels nitreux, avec un peu d'eau distillée récemment bouillie.

La température, dans ces expériences, a été portée à 90°; donc, à cette température au moins, le bioxyde d'azote n'est pas décomposé et se dégage pur de la solution nitreuse.

([1]) *Loc. cit.*, et Dumas, *Traité de Chim.*, t. III, p. 81.

([2]) *Ann. Pharm.*, t. XCIV, p. 138. — *Gmelins-Kraut's*, t. III, p. 342.— Wurtz, *Dict.*, t. II, p. 1421.

Mais, si l'on chauffe à une température plus élevée, jusqu'à l'ébullition de la solution, on a toujours un précipité de sulfate basique de sesquioxyde de fer et il se dégage un peu d'azote; la proportion en est toutefois un peu plus faible que celle indiquée par Davy.

Il y a lieu de remarquer une fois de plus, à cette occasion, la précision des indications de Davy. D'après lui, c'est à 200°F. seulement (93°C.) que la réduction du bioxyde d'azote commence, et j'ai trouvé, en effet, qu'à 90° le gaz dégagé est du bioxyde d'azote pur.

Si l'eau employée à la solution n'est pas parfaitement purgée d'air par une ébullition prolongée, la quantité de sel ferrique produite est bien plus grande, ainsi que celle de l'azote, et les résultats obtenus sont alors nécessairement variables.

VIII.

ACTION SUR LE PERMANGANATE DE POTASSE.

On sait que le bioxyde d'azote réduit le permanganate de potasse ([1]). On peut utiliser cette propriété pour décolorer rapidement une solution nitreuse d'un sel de protoxyde de fer. Il est intéressant de noter que, dans ce cas, c'est le bioxyde d'azote qui agit le premier, et le sel ferreux ne réduit, à son tour, le permanganate que lorsque tout le bioxyde est oxydé. Dans une solution de sel ferreux nitreux, acidulée par l'acide sulfurique, on verse du permanganate, la solution de sel ferreux, noire ou plutôt rouge foncé, comme nous l'avons vu, se décolore rapidement, prend la couleur vert émeraude des sels ferreux purs, continue à réduire le permanganate de potasse, jusqu'à ce que l'apparition de la coloration rose permanente indique la fin de la réaction. Toutefois, cette fin de l'opé-

([1]) Terreil, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 970 (1866).

ration est loin d'être aussi nette qu'avec les sels ferreux purs. Il faut attendre quelque temps pour que la coloration rose soit permanente. Il est probable que le bioxyde d'azote a été transformé d'abord en acide azoteux, qui continue, mais plus lentement, à réduire du caméléon. Il est ainsi malaisé de déterminer, avec précision, quelle est la quantité de permanganate réduite à la fois par le bioxyde d'azote et par le sel ferreux. Toutefois, cette méthode peut servir à montrer avec quelle rapidité une solution de sel ferreux nitreux, abandonnée à l'air dans un vase ouvert, perd du gaz et s'oxyde en absorbant l'oxygène de l'air.

Expériences.

		Permanganate de potasse normal (1).
		cc
I.	5cc de sulfate ferreux pur décolorent....	35,4
	5cc du même, saturé de bioxyde d'azote, décolorent..........................	90,4
II.	5cc de $FeAzO^6$ pur décolorent.........	6,9
	5cc du même nitreux décolorent.........	18,0
III.	5cc de $FeAm2SO^4$ pur décolorent.......	20,2
	5cc du même nitreux décolorent........	24,8
IV.	5cc de $FeSO^4$ pur décolorent............	20,2
	5cc du même nitreux décolorent.........	48,6

Quelque temps après :

	5cc du même nitreux décolorent.........	42,9

Puis :

	5cc du même nitreux décolorent.........	37,1
V.	5cc de FeCl pur décolorent.............	31,4
	5cc du même nitreux décolorent.........	49,5

Après quelques minutes, la solution étant restée dans un vase à précipité largement ouvert à l'air :

	5cc du même décolorent................	46,1

(1) 5gr,6 = 1lit.

et un peu plus tard :

5^{cc} du même décolorent................	39,2

Après deux heures, le reste de la solution, absolument décolorée, ne renferme donc plus de bioxyde d'azote; toutefois :

5^{cc} de la solution décolorent............	32,1

C'est-à-dire un peu plus que la solution pure employée.

VI. 5^{cc} de $FeAm, 2SO^4$ pur décolorent......	21,8
5^{cc} du même, chargés de bioxyde d'azote à 22°, décolorent.....................	31,5

puis, successivement, $30^{cc},9$; $29^{cc},0$; $24^{cc},0$ et $23^{cc},0$, et enfin, la solution étant entièrement décolorée, ne renfermant plus de bioxyde d'azote, 5^{cc} décolorent encore $22^{cc},2$, c'est-à-dire un peu plus que la solution pure employée. Cependant la solution a pris la teinte des sels ferriques et contient ainsi moins de sel ferreux.

Il faut en conclure que, à l'air, l'absorption d'oxygène par la solution transforme d'abord le bioxyde d'azote en acide azoteux, qui réduit encore le permanganate, si bien que le pouvoir réducteur de la solution est plus grand qu'avant le passage du courant de bioxyde d'azote, bien que tout celui-ci ait été chassé ou oxydé. Puis, par une plus longue exposition à l'air, l'oxydation et la transformation du sel ferreux en sel ferrique continuant, la quantité de permanganate réduite par un volume donné de la solution va en diminuant.

Ces résultats, auxquels je suis arrivé avant d'avoir connaissance de la Note de M. Terreil, sont tout à fait d'accord avec ceux qu'il a obtenus.

IX.

ACTION DE LA POTASSE.

Le protoxyde de fer réduit le bioxyde d'azote. Si, dans une solution de sel ferreux chargé de bioxyde d'azote, on verse une dissolution de potasse « au moment du contact, dit M. Peligot (*loc. cit.*), on voit apparaître un précipité blanc grisâtre qui passe bientôt au vert bleuâtre et au jaune, comme l'hydrate de protoxyde de fer; en même temps il se dégage de l'azote. Il est probable que le bioxyde d'azote se précipite d'abord en combinaison avec le protoxyde de fer, combinaison très éphémère qui se détruit elle-même à l'instant pour donner naissance à du peroxyde de fer. »

J'ai observé les faits suivants en répétant cette expérience. La précipitation de l'oxyde de fer est accompagnée d'un dégagement gazeux qui se prolonge longtemps et d'une très notable élévation de température. Je n'ai pas vu le précipité passer par les changements de couleur qu'indique M. Peligot; il est noir et reste noir, si l'on opère à l'abri de l'air, sous une cloche renversée sur le mercure. Recueilli et séché, ce précipité est une poudre noire attirable à l'aimant. L'analyse directe, faite en le dissolvant à l'abri de l'air, dans un courant d'acide carbonique, par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, et dosant le fer au minimum par le caméléon, montre que c'est bien de l'oxyde magnétique.

Le dégagement gazeux ne s'arrête qu'au bout de plusieurs heures. Le gaz dégagé est un mélange en proportions variables, d'après la quantité de bioxyde d'azote contenue dans la solution, de protoxyde d'azote et d'azote. Son volume est inférieur à la moitié du volume du bioxyde d'azote absorbé; une partie de l'azote reste donc dans la liqueur.

Cependant je n'ai pu y trouver ni ammoniaque, ni acide azoteux; mais si l'on met le tube ou le flacon contenant le gaz au-dessus de la solution et du précipité en communication avec une pompe à mercure, on voit des bulles nombreuses se dégager du précipité; le gaz extrait ainsi est de l'azote. Ainsi une partie de l'azote a été entraînée et retenue par le précipité, sans qu'il paraisse y avoir là autre chose que l'absorption d'un gaz par un corps pulvérulent.

La formule suivante

$$3(Fe^4O^4, AzO^2) = 4(Fe^3O^4) + 2AzO + Az$$

rend compte de la réaction.

Le dédoublement du bioxyde d'azote en azote et protoxyde d'azote donne lieu à un dégagement de chaleur notable. L'oxydation du protoxyde de fer en dégage aussi beaucoup : on doit donc s'attendre à observer un dégagement de chaleur bien plus grand que dans l'action de la potasse sur une solution pure de sel ferreux. C'est ce que montre l'expérience.

		Température finale.
15^{cc} de sulfate ferreux à	12°,0	17°,5
4^{cc} d'une solution concentrée de potasse à	12,0	
15^{cc} du même sulfate nitreux à	12,5	32,5
4^{cc} de la même potasse à	12,5	
15^{cc} de sulfate ferreux à	12,3	14,2
60^{cc} d'une solution de potasse étendue à	12,3	
15^{cc} du même sulfate nitreux à	12,6	17,8
60^{cc} de la même potasse à	12,2	

J'ai été conduit alors à étudier l'action du protoxyde de fer, préalablement précipité d'une dissolution ferreuse par la potasse, sur le bioxyde d'azote; pour cela, dans un tube à gaz contenant un volume connu de bioxyde d'azote, j'ai introduit d'abord un volume connu de potasse, en solution titrée, puis une solution également titrée de sel ferreux;

la solution ferreuse, plus lourde que la solution de potasse, reste au-dessous, et, en agitant avec précaution, on arrive à précipiter tout le protoxyde de fer sans mettre la solution ferreuse en contact avec le bioxyde d'azote; puis on agite de façon à mettre le gaz en contact avec le précipité; on observe alors une diminution notable du volume du gaz de la cloche, diminution qui pourrait faire croire à une absorption pure et simple du bioxyde d'azote par le précipité. Mais l'examen du précipité d'une part, du gaz restant de l'autre, montre qu'il n'en est pas ainsi.

Le gaz restant, en effet, est un mélange d'azote et de protoxyde d'azote; quant au précipité, de vert et épais qu'il était tout d'abord, ne se rassemblant pas facilement au fond du liquide, il devient rapidement noir, pulvérulent, et se rassemble très bien au fond du liquide. Ce précipité est semblable à celui qu'on obtient par l'action de la potasse sur les solutions ferreuses nitreuses; c'est de l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, entièrement attirable à l'aimant.

Ainsi le bioxyde d'azote n'a pas été purement et simplement absorbé par le précipité de protoxyde de fer, il a été réduit par lui.

L'oxyde magnétique provenant de cette réduction du bioxyde d'azote peut la continuer à son tour et se transformer en peroxyde Fe^2O^3. Si, en effet, la quantité de bioxyde d'azote mise en contact avec le précipité est assez grande, on constate que le précipité ne reste pas noir, il devient successivement brun et couleur de rouille; l'analyse du précipité montre qu'il est formé alors d'un mélange en proportion variable, d'après la quantité de bioxyde d'azote réduit, d'oxyde magnétique et de peroxyde. Ce précipité, comme celui qu'on obtient par l'action de la potasse sur le sel nitreux, retient un peu d'azote qu'il abandonne facilement dans le vide.

Enfin, j'ai obtenu les mêmes résultats en produisant,

dans un petit flacon à robinet, à l'abri de l'air, le précipité de protoxyde de fer, puis y faisant passer un courant de bioxyde d'azote. En prolongeant suffisamment celui-ci, on voit le précipité devenir d'abord noir, puis brun et enfin couleur de rouille clair. L'analyse du précipité montre qu'il se transforme d'abord en Fe^3O^4, puis, par un courant suffisamment prolongé, en peroxyde de fer Fe^2O^3.

X.

DOSAGE DU BIOXYDE D'AZOTE DANS UN SEL FERREUX.

J'ai cherché un moyen de déterminer la quantité de bioxyde d'azote contenue dans un sel ferreux.

L'emploi du vide permet d'y arriver. Nous avons vu qu'avec la pompe à mercure on peut retirer d'un sel ferreux nitreux la totalité du bioxyde d'azote qui y est contenu, sans altération du sel ferreux. Mais ce moyen est long, assez pénible et exige qu'on opère absolument à l'abri de l'air, dont l'introduction dans des appareils où règne le vide et qui présentent des raccords et des robinets nombreux est malaisée à éviter. Ce procédé est donc peu pratique.

L'emploi de la chaleur en opérant sur de petites quantités de solutions renfermées dans des cloches à gaz et chauffées au bain-marie fournit aussi, et sans altération du sel ferreux ni du gaz, la totalité du gaz contenu dans la solution. Mais ce moyen exige des corrections nombreuses, particulièrement la connaissance de la tension de la vapeur d'eau émise par les solutions ferreuses; comme, d'autre part, ce procédé ne permet d'opérer que sur de petites quantités de solution, il ne comporte pas de précision.

J'avais pensé trouver la solution de la question dans l'emploi du permanganate de potasse, qui est réduit, comme nous l'avons vu, par le bioxyde d'azote. Mais la

coloration rose permanente qui, dans les sels ferreux, marque si nettement la fin de la réaction, ne se produit plus aussi nettement dans le cas d'une solution nitreuse. Il reste donc une incertitude assez grande sur le volume de permanganate réduit dans ce cas. En outre, la prompte altération du sel nitreux à l'air, tout à la fois par perte de bioxyde d'azote et par absorption d'oxygène, enlève toute précision à cette méthode, bonne seulement à mettre en évidence la réduction du permanganate par le bioxyde d'azote et la prompte altération de ces solutions exposées à l'air.

J'ai songé à utiliser la réduction par l'hydrogène et la transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque, en faisant passer le gaz ammoniac dans une liqueur acide titrée; M. G. Ville a recommandé ce procédé pour le dosage de l'azote des nitrates (¹); il ne m'a pas donné de bons résultats.

On peut employer également la méthode générale d'analyse des composés oxygénés de l'azote par le cuivre chauffé.

Mais la méthode qui paraît préférable consiste dans l'emploi du chlorure d'or pur, ou du chlorure d'or et de sodium, que m'a conseillé M. Debray. De la comparaison des poids d'or précipités par des quantités égales de solution ferreuse pure ou nitreuse, on peut déduire la quantité de bioxyde d'azote absorbée par la solution ferreuse.

On sait que le chlorure d'or est rapidement réduit par les sels de protoxyde de fer. Le bioxyde d'azote pur réduit aussi le chlorure d'or; toutefois, si la solution de chlorure d'or est mise simplement au contact du gaz, sans être agitée, la réaction ne s'accomplit qu'avec une grande lenteur. 20^{cc} de chlorure d'or au $\frac{1}{20}$ ont été introduits dans

---

(¹) *Ann. de Chim et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 314; 1856.

un flacon contenant 45^{cc} de bioxyde d'azote; au bout d'une heure, il ne s'est formé encore qu'une très légère pellicule d'or sur la solution; après vingt-quatre heures, 26^{cc} à 28^{cc} seulement du gaz ont été oxydés et ont donné lieu à la précipitation de 0^{gr},246 d'or (1).

Il était probable, d'après cela, que le pouvoir réducteur des sels ferreux nitreux serait notablement plus grand que celui des sels ferreux purs.

Les formules de la réduction du chlorure d'or par les sels ferreux et par le bioxyde d'azote étant

$$Au^2Cl^3 + 6FeCl = 2Au + 3Fe^2Cl^3,$$
$$Au^2Cl^3 + 6FeSO^4 = 2Au + Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3, 3SO^3),$$
$$Au^2Cl^3 + AzO^2 + 3HO = 2Au + 3HCl + AzO^5,$$

il en résulte que le composé $Fe^4O^4AzO^2$ doit avoir un pouvoir réducteur 2,5 fois plus grand que le sel ferreux pur. C'est en effet ce qui a lieu. La réaction est rapide et complète. Au bout de quelques minutes, le sel ferreux nitreux est complètement décoloré et un abondant précipité d'or se rassemble au fond du flacon.

J'opère de la manière suivante:

Dans un petit flacon de 75^{cc} de capacité environ, j'introduis 10^{cc} d'une solution de sel ferreux nitreux, dosée au permanganate. Le bouchon du flacon est traversé par un tube à entonnoir et à robinet, et par un tube à dégagement aussi à robinet destiné à donner issue à l'excès du gaz. J'y fais passer d'abord par le tube à entonnoir et à robinet un courant prolongé d'acide carbonique pour balayer l'air, puis de bioxyde d'azote provenant d'un gazomètre. On s'assure que la solution est saturée de bioxyde d'azote en fermant le robinet d'arrivée, et en constatant que malgré

(1) D'après la formule de la réaction, 0^{gr},246 or correspondent à 27^{cc},8 de bioxyde d'azote.

l'agitation il ne se produit plus d'absorption par le tube à dégagement; on introduit alors par l'entonnoir, dont on a chassé le bioxyde d'azote par un courant d'acide carbonique, une solution de chlorure d'or en excès; j'employais 40^{cc} d'une solution de chlorure d'or ou de chlorure d'or et de sodium au $\frac{1}{20}$. J'ajoutais un peu d'eau de façon à remplir presque complètement le flacon, je faisais passer enfin quelques bulles d'acide carbonique pour chasser le peu de bioxyde d'azote libre au-dessus de la solution et mélanger les réactifs. Le précipité d'or se fait immédiatement; au bout de quelques minutes, il commence à se rassembler au fond, laissant la liqueur qui contient un excès de sel d'or parfaitement limpide et d'un jaune d'or clair; j'attendais deux heures au moins pour être assuré que la précipitation était complète. Le précipité jeté sur un filtre était lavé, desséché, calciné et pesé. Enfin, je comparais le poids d'or ainsi précipité à celui qui était précipité par 10^{cc} de la même solution pure.

Voici les résultats de quelques expériences résumées dans le Tableau suivant, contenant seulement, avec la température, le poids de fer au minimum contenu dans 10^{cc} de la solution employée, d'après l'essai au permanganate; le poids d'or précipité par 10^{cc} de la solution pure; celui précipité par 10^{cc} de la solution nitreuse, et enfin le poids de bioxyde d'azote absorbé pour 28 de fer au minimum [1].

---

[1] D'après les formules écrites plus haut, 2Au ou 197 or sont précipités par 6×28 de fer ou par 30 de bioxyde d'azote. Si l'on désigne par p et p' les poids d'or précipités par le sel pur et par le bioxyde d'azote (celui-ci obtenu en retranchant le poids d'or précipité par le sel pur de celui précipité par le sel nitreux), on a pour le rapport des poids de bioxyde d'azote et de fer $\frac{30p'}{6 \times 28p} = n$, et pour le poids de bioxyde d'azote absorbé par 28 de fer $\frac{n}{28} = \frac{5p'}{p}$. C'est ainsi qu'ont été calculés les nombres de la dernière colonne.

Expérience.	Nature du sel.	Tempé-rature.	Poids de fer dans les 10^{cc} de la solution.	Poids d'or précipité par le sel pur.	Poids d'or précipité par le sel nitreux.	AzO^2 pour $28 = 1^{éq}$ fer.
		o	gr	gr	gr	gr
I......	$FeSO^4$	12	0,317	0,367	0,9285	7,65
II.....	$FeAm2SO^4$	11	0,214	0,245	0,659	8,45
III....	$FeAm2SO^4$	12	0,246	0,287	0,738	7,85
IV....	$FeSO^4$	15	0,237	0,274	0,652	6,89
V.....	FeCl	14	0,208	0,2425	0,583	7,02
VI....	FeCl	14	0,208	0,236	0,597	7,64
VII...	FeCl	15	0,310	0,365	0,870	6,92
VIII...	$FeAm2SO^4$	14,3	0,209	0,244	0,620	7,70
IX....	$FeAm2SO^4$	15	0,133	0,149	0,376	7,61
X.....	$FeSO^4$	14	0,264	0,310	0,737	6,88
XI....	$FeAm2SO^4$	26,5	0,204	0,241	0,491	5,23
XII...	$FeAm2SO^4$	26	0,204	0,240	0,506	5,54
XIII...	$FeAm2SO^4$	30	0,204	0,240	0,480	5,0
XIV...	$FeAm2SO^4$	30	0,203	0,238	0,430	4,03
XV...	FeCl	30	0,218	0,255	0,444	3,70
XVI...	FeCl	40	0,218	0,255	0,390	2,64
XVII..	$FeAm2SO^4$	40	0,301	0,355	0,588	3,3
XVIII.	$FeAm2SO^4$	40	0,301	0,355	0,571	3,0

On voit que les résultats de ce Tableau concordent avec ceux obtenus par les mesures directes en poids et en volume. (p. 156 et suiv.). En particulier, la moyenne des neuf expériences I et III à X, faites entre 12° et 15°, donne le nombre 7,49 pour le poids de bioxyde d'azote pour 28 de fer; ce qui correspond bien à la formule Fe^4O^4, AzO^2 déjà indiquée.

CONCLUSIONS.

J'ai confirmé que la quantité de bioxyde d'azote absorbée par les sels de protoxyde de fer est indépendante du genre du sel, du degré de dilution de la solution et proportionnelle au poids de fer au minimum qu'elle contient, mais elle varie avec la température et avec la pression.

La loi de cette variation avec la pression n'est ni celle

des composés à tension de dissociation constante, ni la loi de solubilité des gaz de Dalton. La solubilité du bioxyde d'azote dans les sels ferreux varie suivant une loi spéciale qui se rapproche beaucoup de la loi de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau; cette variation paraît due à la dissolution du composé ferreux nitreux dans un excès de la solution ferreuse, ce qui entraîne une diminution de la tension de dissociation du corps.

J'ai donné dans plusieurs cas la courbe et la formule qui représentent cette solubilité.

Cette solution est entièrement détruite par le vide. Elle perd son gaz, même à froid, dans toute atmosphère vide de bioxyde d'azote.

J'ai constaté que cette dissolution se fait avec un notable dégagement de chaleur et j'ai mesuré cette quantité de chaleur. Elle est sensiblement la même pour les divers genres de sels au même degré de dilution et varie légèrement avec le degré de dilution du sel. Cette chaleur de dissolution a été trouvée égale à 10,7 grandes calories pour l'absorption de $1^{\text{éq}} = 22^{\text{lit}},3$ de gaz bioxyde d'azote.

Les sels ferreux nitreux sont plus solubles que les sels ferreux purs; en d'autres termes, la présence du bioxyde d'azote augmente la solubilité des sels ferreux dans l'eau.

Mais ces dissolutions, en cristallisant soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée, laissent dégager la presque totalité du gaz qu'elles avaient absorbé, et par suite, les cristaux obtenus, quoique très noirs, ne renferment qu'une quantité de bioxyde d'azote très faible, bien moindre que celle contenue dans les solutions correspondantes, même chaudes.

J'ai étudié la couleur des solutions de protoxyde de fer chargées de bioxyde d'azote et décrit le spectre d'absorption fourni par ces solutions. Le spectre fourni par une solution de protochlorure de chrome chargée de

bioxyde d'azote, sans lui être identique, présente cependant une grande analogie avec celui des sels de fer.

J'ai étudié l'action de la potasse sur les sels ferreux nitreux et montré que le protoxyde de fer précipité, soit dans la solution nitreuse, soit dans la solution pure, réduit le bioxyde d'azote et se transforme lui-même d'abord en oxyde magnétique et ultérieurement en peroxyde. Ces réactions sont accompagnées d'un notable dégagement de chaleur.

Enfin j'ai indiqué une méthode d'analyse qui permet de doser facilement le bioxyde d'azote contenu dans un sel ferreux nitreux.

Je crois donc pouvoir conclure que l'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer est une véritable combinaison définie et non une dissolution.

ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES PHOSPHATES DE CHAUX EN AMAS DANS LES TERRAINS SÉDIMENTAIRES. LEUR LIAISON AVEC LES MINERAIS DE FER ET LES ARGILES DES TERRAINS SIDÉROLITIQUES;

PAR M. DIEULAFAIT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

INTRODUCTION.

Le titre précédent suppose une communauté d'origine ou tout au moins une liaison intime entre deux ordres de produits naturels qui n'ont jamais été rapprochés; il y a bien plus même, l'un d'eux est connu depuis que l'homme existe et utilisé par lui depuis de longs siècles, tandis que l'autre était à peu près inconnu il y a trente ans. Toutefois les recherches que ce Mémoire est destiné à résumer

vont montrer comment, d'un côté, les argiles et les minerais de fer des terrains sidérolitiques, de l'autre, les phosphates de chaux *en amas* dans les terrains calcaires, ont une origine commune et sont des manifestations d'une même série de phénomènes naturels.

Le phosphate de chaux se montre dans l'écorce de notre globe avec trois modes de gisements tout à fait distincts. Dans le premier cas, il est cristallisé, mais toujours uni à plusieurs autres corps et particulièrement au fluor : c'est l'apatite des minéralogistes. L'apatite existe dans deux conditions bien différentes : 1° en amas dans les roches les plus anciennes, les roches granitiques ; 2° dans les gangues de certains filons métallifères, d'âges d'ailleurs très divers. Dans les deux autres modes de gisement, le phosphate de chaux est amorphe, mais les deux modes de gisement sont très différents : dans le premier cas, il est associé avec des roches en général très magnésiennes dont il suit toutes les variations et dont il est évidemment contemporain ; dans le second cas, le phosphate de chaux est accumulé dans des séries de cavités *toujours ouvertes dans des calcaires,* cavités creusées longtemps après le dépôt des calcaires, et suivant une direction souvent presque perpendiculaire aux assises des bancs calcaires. Il est de la dernière évidence, quand on étudie ces phosphates sur les lieux, qu'ils sont absolument indépendants des calcaires encaissants au point de vue de l'âge, en un mot qu'ils constituent des hors-d'œuvre introduits après coup dans la masse des calcaires. C'est de cette troisième espèce de phosphates que nous allons nous occuper dans ce Mémoire. Les deux autres feront l'objet de deux autres études.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE.

En 1872, un chimiste de mérite, M. Poumarède, après avoir beaucoup parcouru le monde, revint à Caylus (Tarn), son pays natal. En se promenant aux environs de Caylus, il remarqua qu'en certains points, malgré la faible épaisseur de la terre végétale, le blé se développait avec une vigueur exceptionnelle, et surtout que les épis étaient à la fois très gros et chargés d'un grain excellent. M. Poumarède, ayant examiné la terre qui produisait un si beau blé, reconnut immédiatement qu'elle renfermait des quantités tout à fait extraordinaires de phosphate de chaux. Ce point de départ acquis, M. Poumarède continua ses recherches et bientôt il découvrit ces grands gisements de phosphorites qui, depuis quinze ans, sont exploités aux environs de Caylus. Mais naturellement la découverte de M. Poumarède ne s'arrêta pas à la région de Caylus; elle fut rapidement étendue par M. Poumarède lui-même et par d'autres explorateurs; aujourd'hui on connaît des gisements de phosphorites dans quatorze départements du sud-ouest et du sud de la France. Ces sortes de phosphates n'ont rien de commun, comme association et comme mode de dépôt, avec ceux qu'on connaissait jusqu'ici et en particulier avec ceux qui ont été découverts et signalés avec tant de dévouement par M. de Molon.

CHAPITRE II.

CAUSSES ET LEURS CAVERNES. CONDITIONS DE GISEMENT DES PHOSPHORITES.

Quand on porte les yeux sur une carte de France de l'Etat-major, on voit, dans le sud-ouest, dépendant des départements de la Lozère, de l'Aveyron, du Lot, du Tarn-

et-Garonne et du Tarn, de vastes espaces qui sont désignés sous la dénomination générale de *causses*. Ce qui frappe tout d'abord à l'inspection de la carte, c'est que ces vastes plateaux sont limités par des gorges profondes, à parois souvent presque verticales, ou par des dépressions considérables et subites des terrains ; c'est ensuite qu'il n'existe sur les *causses* aucune agglomération humaine : les *causses* sont en effet de véritables déserts.

Les surfaces des *causses* sont constituées par des calcaires très compacts, ne se désagrégeant pas, montrant dans leurs fissures et parfois sur des surfaces notables une argile rouge sur laquelle nous aurons plusieurs fois à revenir. En réalité, il n'y a pas, à proprement parler, sur les *causses*, de terre végétale ; en outre, les calcaires de ces régions montrent d'une manière continue des fentes, des crevasses et surtout des cavités considérables s'étendant souvent à des profondeurs inconnues. Il suffit d'avoir parcouru une seule fois ces surfaces désolées pour comprendre comment, étant donné l'état crevassé de la surface, l'eau de pluie, si abondante qu'elle soit, est immédiatement absorbée. Aussi l'absence d'eau est-elle presque absolue sur les *causses* : on n'en rencontre un peu que dans quelques rares dépressions où il a pu s'accumuler une certaine quantité d'argile rouge qui, formant un fond peu perméable, retient l'eau de pluie pendant quelque temps.

Du moment où les *causses* sont constituées, sur une épaisseur considérable, par des assises compactes sans assises de marnes, que ces calcaires sont fissurés dans tous les sens, jusqu'à des profondeurs considérables, que d'un autre côté les *causses* sont limitées par d'immenses fractures, il ne serait pas possible à des eaux venant de l'intérieur de la terre d'arriver à la surface des *causses ;* elles déborderaient latéralement, bien avant d'atteindre la surface des plateaux. Il y a là dès lors une raison d'ordre

purement géologique, qui conduit déjà à penser que les eaux qui ont amené les phosphates à la partie supérieure des *causses* ne sont pas des eaux venant de bas en haut.

La disposition et la forme des phosphatières du plateau des *causses* mérite une attention spéciale. On se représente en général ces phosphatières comme étant des cavités ordinaires plus ou moins remplies de phosphates : c'est là une double erreur. D'abord les formes et les assemblages des cavités sont tout ce qu'il y a de plus compliqué et même de plus imprévu. Pour nous en tenir aux traits principaux et prenant pour type une phosphatière du Tarn-et-Garonne, le système commence à l'extérieur par une cavité ayant grossièrement la forme d'un entonnoir dans sa position normale, c'est-à-dire le grand diamètre en haut; cette première cavité contenait une quantité notable de phosphorite. L'exploitation s'étant continuée jusqu'au bas du cône, la phosphorite disparut, mais on remarqua alors, latéralement, un prolongement de phosphorite de quelques décimètres de diamètre, accompagné d'argile rouge, le tout s'enfonçant dans le calcaire de la montagne suivant une direction presque horizontale : on suivit cet indice et bientôt on entra dans une galerie presque horizontale de plus de 2^m de diamètre moyen : cette galerie, complètement vide dans le quart supérieur de sa hauteur, portait sur son sol une incrustation de phosphorite recouverte par un puissant et régulier dépôt d'argile rouge. Cette galerie se termina subitement, mais à son extrémité existait un dépôt d'argile rouge qui s'inclinait; on suivit cette argile et l'on vit qu'elle remplissait une cavité s'enfonçant plus bas que le sol de la galerie; on descendit et l'on trouva une caverne complètement remplie d'argile rouge; cette caverne fut vidée et sur la paroi la plus basse on retrouva quelques placages de phosphorites. Une nouvelle cavité remplie d'argile s'ouvrit sur l'une des parois, presque au point le

plus bas; on commença à la vider; pendant quelque temps la cavité descendit très rapidement, puis on arriva dans un nouveau renflement, se terminant en un étroit couloir du côté opposé au point d'arrivée, couloir qui bientôt prit la forme d'une galerie peu inclinée assez régulière; alors on retrouva une disposition analogue à celle de la première galerie, c'est-à-dire un vide complet et considérable dans la partie la plus haute, puis une puissante couche d'argile rouge et enfin, au bas, intimement uni à la roche vive, un placage assez régulier de phosphorite. On n'était pas là à la fin du système, on n'avait aucune idée du point où il devait s'arrêter. Maintenant si, dans un système, comme le précédent, on compare le volume des phosphates à celui des espaces vides creusés dans les calcaires, on constate que la proportion relative occupée par les phosphorites est presque insignifiante.

Dans ce qui précède j'ai fixé les traits généraux des cavités à phosphorites, mais il est des détails sur lesquels nous devons nous arrêter, car leur importance, comme on va le voir, est considérable. Ce sont en particulier les suivants :

1° Dans les parois des cavernes, des galeries et même des petits couloirs qui font communiquer les grands espaces vides, il existe un nombre considérable de cavités ouvertes dans le calcaire très compact des parois, lequel souvent n'est pas même fissuré; de plus il n'est pas rare de voir ces cavités affecter grossièrement la forme d'une bouteille ventrue dont l'ouverture serait en communication avec les cavités principales. Un premier fait que j'ai toujours vu se reproduire dans les très nombreuses phosphatières que j'ai étudiées est le suivant : ces cavités que j'appellerai *poches latérales* n'existent, pour ainsi dire, jamais dans les parois supérieures des cavernes et des galeries; elles se montrent dans les parties basses et surtout en relation directe avec le sol même des grandes cavités.

2° Dans les phosphatières, si considérables que soient les irrégularités des cavités, qu'elles soient grandes ou qu'elles soient petites, les phosphorites sont toujours rigoureusement appliquées sur le calcaire vif de la montagne. Les autres matériaux de remplissage, notamment les argiles rouges, sont toujours au-dessus des phosphorites par rapport aux parois des cavités. Nous pouvons maintenant aborder la question d'origine.

CHAPITRE III.

HYPOTHÈSES PRINCIPALES SUR L'ORIGINE DES PHOSPHORITES.

Les phosphorites ayant acquis subitement une très grande importance au point de vue scientifique et au point de vue industriel, toutes les grandes questions qui s'y rattachent, et en premier lieu la question d'origine, ont été traitées par les savants les plus autorisés.

Un premier point à préciser est celui qui fait arriver les phosphorites en dissolution dans l'eau; je n'insiste pas sur ce point: il est admis par la plupart des savants qui ont étudié la question des phosphorites, et, pour moi, il s'impose d'une manière absolue quand on étudie la question sur les lieux. Quant à l'origine même des phosphorites, trois théories principales ont été émises, et encore les deux premières se rapportent-elles à un même ordre d'idées.

Première hypothèse. — Les phosphorites auraient été amenées des profondeurs du globe par des eaux thermales. Le phosphore, pouvant exister dans les profondeurs du globe à l'état de phosphures métalliques, serait, par suite de réactions assez complexes, mais cependant très possibles, arrivé à l'état d'acide phosphorique qui, combiné à la chaux, aurait produit les phosphorites. Dans cette hy-

pothèse le phosphore des phosphorites serait d'origine exclusivement minérale.

Deuxième hypothèse. — Dans cette seconde hypothèse les êtres vivants auraient enlevé, comme ils le font encore aujourd'hui, l'acide phosphorique à l'eau des mers et auraient accumulé, en quantités considérables, leurs débris sur certains points. Ces dépôts, riches en phosphates, traversés plus tard par des eaux thermales, auraient cédé leurs phosphates à ces eaux, et celles-ci, à leur tour, les auraient amenées dans les gisements où ils existent aujourd'hui. Dans cette seconde hypothèse, le phosphore aurait passé par l'intermédiaire d'êtres vivants; mais, comme dans le premier cas, il serait venu d'en bas, apporté par des eaux thermales.

Troisième hypothèse. — La présence fréquente d'osse ments de mammifères dans les phosphorites et les argiles qui les accompagnent a fait penser à quelques savants que les phosphorites auraient pour origine les phosphates de ces ossements ou d'ossements analogues; mais une seule observation enlève toute probabilité à cette hypothèse: les ossements des phosphatières des *causses* n'ont pas perdu leur acide phosphorique.

Examinons les deux premières hypothèses et, en premier lieu, plaçons-nous dans les conditions que supposent ces deux hypothèses, celle d'une eau ascendante.

CHAPITRE IV.

HYPOTHÈSE D'UNE EAU ASCENDANTE.

Nous allons, dans l'hypothèse d'une eau ascendante, examiner les six cas principaux suivants:

1° Les eaux corrosives et phosphatées venant d'en bas se seraient élevées peu à peu en creusant les calcaires sur leur passage. Dès lors les parties qui présenteraient les

plus grands vides seraient les parties les plus basses et cela pour deux raisons : la première parce que le liquide corrosif aurait agi d'autant plus longtemps que le niveau du calcaire attaqué aurait été situé plus profondément ; la seconde, parce que le liquide corrosif serait devenu de moins en moins actif, en proportion précisément de la quantité de calcaire attaquée dans les régions inférieures à celles qu'on considérerait. Or l'observation montre que c'est tout le contraire qui existe. A mesure qu'on descend, les cavités creusées dans les roches diminuent de plus en plus.

2° Le volume de calcaire enlevé dans la région des cavernes est énorme. Dans certains cas, un seul système de phosphatières offre une capacité de plusieurs milliers de mètres cubes. La masse de calcaire enlevée pour produire ces vides a été portée quelque part. Or, si elle avait été enlevée par des eaux ascendantes, elle serait venue se déposer à l'état de tufs à l'extérieur des terrains ; les dépôts commenceraient avec les bouches extérieures des cavernes et s'étendraient, comme ceux des sources incrustantes de toutes les époques, sur des espaces plus ou moins considérables. Or il n'existe absolument rien de cet ordre au voisinage des phosphatières, et j'ai tout particulièrement dirigé mon attention sur ce point en explorant les nombreuses phosphatières abandonnées ou exploitées dans la Lozère, le Lot, l'Aveyron, le Tarn-et-Garonne et le Tarn.

3° Si l'eau tenant en dissolution le phosphate de chaux était venue d'en bas, cette eau se serait déversée sur les flancs des coteaux où existent en général les ouvertures des phosphatières, et des traînées plus ou moins considérables de phosphorites se seraient déposées sur les calcaires de la surface. Or je ne connais pas un seul exemple de ces sortes de dépôts.

4° Si les eaux qui ont amené les phosphates étaient ve-

nues d'en bas, elles n'auraient pu naturellement atteindre l'orifice supérieur, c'est-à-dire le niveau du sol, qu'à la condition que toutes les cavités, grandes et petites, régulières ou irrégulières, eussent été complètement remplies d'eau. C'est là une condition toute naturelle et que rien, *a priori,* n'empêche d'admettre; seulement, si un système de cavités comme celui des *causses* est rempli d'eau contenant en dissolution du phosphate de chaux, que ce phosphate puisse se précipiter, il n'y a pas de raison pour qu'il ne se dépose pas d'une façon à peu près uniforme sur toute la paroi des cavernes et de toutes les cavités. Or, nous l'avons vu, rien de tout cela n'existe, rien de plus irrégulier que les dépôts de phosphorites.

5° Du moment où une eau ascendante remplissait tout le système des cavernes, il n'y avait pas la moindre raison pour admettre qu'elle attaquerait la roche irrégulièrement pour chaque niveau, puisque la roche est très homogène. On ne comprendrait nullement, en particulier, ce fait général sur lequel j'ai insisté précédemment, que les poches latérales fussent toujours creusées dans le sol et les parties basses des galeries et jamais au plafond.

6° Nous avons rappelé le fait que dans les phosphatières les argiles rouges, en quantités beaucoup plus considérables que les phosphorites, ou bien existaient seules dans certaines cavités, ou bien recouvraient toujours les phosphorites, quand ces dernières existaient en même temps. C'est encore là un résultat incompatible avec l'idée d'une eau venant d'en bas; car, en admettant que, pour des raisons chimiques qui vont être exposées plus loin, les phosphorites dussent aller se fixer sur la paroi vive de la roche encaissante, l'argile serait restée au centre et se trouverait aujourd'hui *entourée* par les incrustations de phosphorites. Or jamais on ne rencontre cette disposition.

Les faits d'observation qui viennent d'être résumés sont

plus que suffisants pour permettre de conclure que les eaux qui ont déposé les phosphorites dans les cavernes des calcaires jurassiques du sud-ouest de la France n'ont pu venir d'en bas. Voyons si notre hypothèse, qui fait circuler les eaux de haut en bas, ne pourra pas expliquer plus facilement les faits observés.

CHAPITRE V.

HYPOTHÈSE DES EAUX DESCENDANTES.

Nous prenons des eaux contenant en dissolution du phosphate de chaux ou une combinaison susceptible d'en fournir en présence du calcaire ; nous admettons que cette eau peut attaquer les calcaires, et nous la faisons déverser sur les calcaires des *causses,* de manière que, à la faveur des fissures préexistantes, elle les pénètre de haut en bas.

En me donnant, *a priori,* une eau contenant en dissolution des combinaisons phosphatées et lui conférant la propriété d'attaquer les calcaires, je pars d'une double hypothèse pour le moment absolument gratuite; mais il faut bien remarquer que je ne fais qu'emprunter leurs deux hypothèses fondamentales aux savants qui font creuser les cavernes des *causses* et apporter les phosphorites par des eaux ascensionnelles. Dès lors, gratuite pour gratuite, voyons si l'hypothèse d'une eau descendante n'expliquera pas mieux que celle d'une eau ascendante les faits révélés par l'observation et, en particulier, ceux que nous avons signalés; nous examinerons ensuite les conséquences nouvelles qu'elle entraîne.

Reprenons les faits dans l'hypothèse d'une eau descendante.

1° Les calcaires des *causses,* nous l'avons vu, sont des calcaires très compacts : ils sont traversés en tous sens par

des fissures plus ou moins perpendiculaires aux bancs, fissures insignifiantes au point de vue géologique général, mais très suffisantes pour laisser descendre l'eau qui tombe à la surface du sol. Si, dès lors, à une époque quelconque, des eaux corrosives ont été en contact avec la partie supérieure des calcaires des *causses*, ces eaux descendaient dans ces fissures et les élargissaient. Quand ces eaux descendant plus ou moins verticalement rencontraient des intervalles ouverts entre les bancs, elles s'y répandaient, attaquaient la surface des bancs et formaient ainsi des galeries peu inclinées, puisque les bancs des assises des *causses* sont presque horizontaux. Si, un peu plus loin, les eaux de ces galeries rencontraient de nouvelles fissures, elles les remplissaient, les agrandissaient comme les premières et s'avançaient, suivant cette nouvelle direction, jusqu'à ce qu'elles rencontrassent de nouvelles fissures plus ou moins obliques aux couches ou de nouveaux vides entre les bancs. Il résultait de cette disposition une série de cavités de toutes grandeurs et de toutes les directions, formées en réalité de cavernes allongées et de tronçons de galeries raccordés par des couloirs inclinés sous tous les angles possibles. C'est, on le voit, la disposition générale offerte par les phosphatières des *causses*. Si maintenant l'eau corrosive vient d'en haut, elle épuisera la plus grande partie de son action sur les calcaires des couches élevées; par conséquent, c'est à la partie supérieure que devront exister les plus grandes cavités : c'est exactement, on l'a vu, ce que l'observation révèle.

2° Si les eaux corrosives venaient d'en haut, elles entraînaient dans les profondeurs, jusqu'à ce qu'elles pussent aller les abandonner au jour dans des sources incrustantes, les calcaires qu'elles avaient dissous et dont l'enlèvement a produit les cavernes actuelles. Dès lors, il n'y aura plus à expliquer, comme dans le cas de l'eau ascendante, l'absence de dépôts de tufs, au voisinage des bouches

des phosphatières, puisque l'absence de toute trace de tuf dans le cas d'une eau descendante est d'une nécessité absolue.

3° Dans le cas d'une eau descendante, l'absence de dépôts de phosphorites à la surface des plateaux, au voisinage des phosphatières, est, comme pour l'absence des tufs et pour la même raison, un fait naturel et même nécessaire.

4° Dans le cas d'une eau descendante, les phosphorites ne pourront pas se déposer régulièrement autour des parois des cavernes et des galeries, comme elles devraient le faire dans le cas d'une eau ascendante. Avec de l'eau descendante, voici en effet, ce qui va se passer: des cavernes et des galeries de toute grandeur vont se former, mais naturellement elles vont se creuser petit à petit; aussitôt qu'une cavité quelconque aura une dimension suffisante par rapport au volume d'eau qui coule, les cavités vont s'élargir exclusivement par la base et sur les côtés, car du moment où la quantité d'eau qui coule ne sera plus suffisante pour remplir complètement les cavités, les plafonds et les parties hautes des parois, n'étant plus en contact avec l'eau, ne seront plus attaquées. Dans ces conditions, l'eau tenant les phosphates en dissolution, ne coulant plus que sur le sol des galeries et jusqu'à une certaine hauteur, l'eau en un mot n'atteignant plus le plafond ni même les parties hautes des parois, les phosphorites vont nécessairement se déposer d'une manière exclusive sur le sol et les parties basses des parois des galeries. Quant à l'argile rouge, elle se déposera à son tour, peu à peu, au-dessus des phophorites. Toutes ces conséquences de l'action d'une eau descendante coïncident, on le voit, d'une manière absolue, avec les dispositions et les faits que nous révèle l'étude des cavernes à phosphorites.

5° L'eau venant d'en bas aurait attaqué les calcaires d'une manière uniforme, ou du moins, si elle avait creusé des

poches latérales, ces poches auraient été distribuées uniformément sur toutes les parois. Au contraire, l'eau circulant de haut en bas, ne remplissant plus les galeries, n'a pu les attaquer et y creuser des poches latérales que là où elle coulait, c'est-à-dire sur les parties les plus basses de chaque cavité.

6° Les eaux descendantes ne circulant pas *à plein* dans les galeries, il est naturel et même nécessaire que les phosphorites se soient déposées sur le sol et les parties basses des galeries, que l'argile rouge les recouvre et que ces argiles, à leur tour, ne soient jamais recouvertes par des phosphorites.

CHAPITRE VI.

NOTRE HYPOTHÈSE.

Dans les deux Chapitres précédents j'ai seulement insisté sur quelques-uns des faits les plus saillants révélés par l'étude des conditions générales de gisement et d'association des phosphorites des *causses*, en appliquant comparativement à leur explication l'hypothèse qui fait le fond de toutes les explications proposées jusqu'ici, celle d'une eau ascendante, et notre hypothèse, celle d'une eau descendante. La conclusion qui résulte de cette comparaison conduit de la façon la plus nette à l'énoncé suivant :

L'hypothèse d'une eau descendante explique facilement et complètement, sinon l'origine et la formation, au moins les conditions de gisement et d'association des phosphorites des *causses* du sud-ouest de la France, tandis que tous les faits connus sont incompatibles avec l'hypothèse d'une eau ascendante.

La conception à laquelle j'arrive, telle qu'elle vient d'être formulée, est en opposition complète avec toutes celles qui ont été mises en avant pour expliquer l'origine

des phosphorites; mais, outre qu'elle comprend tous les faits observés jusqu'ici, elle n'est pas condamnée, comme celle des eaux ascendantes, à ne jamais aller plus loin. Celle-ci, en effet, est absolument et à tout jamais invérifiable. Que des eaux chargées de phosphates viennent des profondeurs du globe, personne ne peut s'élever contre cette idée et démontrer qu'elle est erronée ; mais, fût-elle vraie, jamais on n'en pourra avoir la preuve, et la Science avec cette hypothèse sera éternellement condamnée à s'en tenir à cette notion d'un vague désespérant : les phosphates viennent des profondeurs du globe.

Notre hypothèse d'une eau descendante se présente avec des conséquences bien différentes au point de vue de la vérification. D'abord elle explique, comme on l'a vu, jusque dans leurs détails, tous les faits connus jusqu'ici ; mais en outre elle n'est pas condamnée, comme la précédente, à s'arrêter là, c'est-à-dire à rester à tout jamais une hypothèse absolument gratuite. Du moment, en effet, où j'admets que les eaux qui ont creusé les cavernes et amené les phosphorites sont des eaux venues d'en haut, c'est-à-dire de l'extérieur, on se pose naturellement ces questions : D'où venaient ces eaux? quel agent les rendait corrosives pour les calcaires? et surtout, où ont-elles pris le phosphate de chaux, les argiles et les matériaux complexes qu'elles ont accumulés dans les cavernes des *causses?*

Non seulement on peut poser ces questions, mais je vais montrer dans quelle mesure je crois avoir commencé à y répondre. Pour cela, il est nécessaire d'élargir beaucoup le cadre qui nous a suffi jusqu'ici.

CHAPITRE VII.

ORIGINE DES EAUX QUI ONT CREUSÉ LES CAVERNES.

Quand on porte les yeux sur une carte *géologique* de la France on constate que les *terrains tertiaires* occupent une

surface considérable, notamment dans le sud et le sud-ouest. Les terrains tertiaires tantôt marins, tantôt d'eau saumâtre et tantôt d'eau douce, ou réciproquement, montrent, par leur origine même, combien pendant l'*ère tertiaire* les mouvements relatifs des terres et des mers ont été considérables. Un temps de cette grande *ère tertiaire,* celui de l'éocène supérieur, se détache sur tout le reste par la nature tout à fait anormale de quelques-uns de ses dépôts. L'éocène supérieur est caractérisé, en effet, par cette circonstance tout à fait singulière qu'il présentait très fréquemment de vastes lagunes isolées des mers tertiaires, lagunes dont les eaux en s'évaporant laissaient déposer du gypse et plus tard du sel gemme : la région de Paris était une de celles où cet état de lagune, à l'époque de l'éocène supérieur, était le plus développé. De grandes régions en France et en Europe étaient sous les eaux à l'époque dont nous parlons : c'était le cas en particulier pour le sud-ouest de la France.

Un fait, tout spécial aux phosphorites, doit être complètement rapproché de la grande conclusion géologique qui vient d'être formulée; c'est celui-ci : les eaux qui ont creusé les *causses* et apporté les phosphorites étaient des eaux de l'âge de celles qui laissaient précipiter les gypses de l'éocène, notamment ceux de Montmartre et du bassin de Paris. Voici la preuve de ce fait si important. Nous avons dit que les phosphorites et les argiles qui les accompagnent renferment, en quantités notables, des restes souvent bien conservés d'êtres organisés, surtout des ossements de mammifères. Ces ossements, recueillis en très grand nombre dans les diverses exploitations de phosphorites du sud-ouest, ont été étudiés par plusieurs savants, mais surtout par M. Filhol. Les conclusions qui résultent des longs et si beaux travaux de M. Filhol, comme de ceux des autres savants du reste, sont celles que nous avons indiquées plus haut : les eaux qui ont amené les phosphorites

dans les cavernes des *causses* sont de l'âge de celles qui ont laissé déposer les gypses du bassin de Paris.

Quels sont les terrains qui recouvrent les *causses* à phosphorites dans les régions très nombreuses où elles sont encore aujourd'hui recouvertes? Ce sont des dépôts généralement argileux, montrant souvent du minerai de fer en grain; ils sont de l'âge des dépôts gypseux parisiens; comme eux, en particulier, ils renferment des ossements de *Palœotherium :* ils sont donc de l'âge de l'éocène supérieur. Nous avons dès lors la preuve, en prenant ce mot dans son sens le plus précis et le plus scientifique, que, après une longue émersion, les calcaires des *causses* contenant aujourd'hui les cavernes à phosphorites ont été directement recouverts par des eaux de l'âge de celles des gypses de Montmartre. Comme, d'un autre côté, nous avons établi plus haut, à l'aide des beaux travaux de M. Filhol, que les phosphates des *causses* étaient précisément du même âge que les gypses de Montmartre, une conclusion toute naturelle ressort de cette comparaison : c'est que les eaux qui ont creusé les *causses* et amené les phosphorites à l'époque de l'éocène supérieur étaient les eaux normales qui arrivaient sur ces plateaux, c'est-à-dire des eaux appartenant aux mers et aux courants de l'éocène supérieur. Nous répondons ainsi à la première des trois questions posées plus haut : d'où venaient les eaux qui ont creusé les *causses* et amené les phosphorites?

CHAPITRE VIII.

ORIGINE PARTIELLE ET NATURE DE L'AGENT CORRODANT.

Nous venons d'expliquer l'origine de l'un des agents de creusement des *causses,* l'eau; quelle est maintenant la nature des substances corrosives que devaient contenir ces eaux?

Si, en un point quelconque des déserts de pierres qui constituent les surfaces des *causses,* on prend l'une quelconque de ces pierres, son analyse apprend d'abord trois choses : cette pierre est relativement riche en acide phosphorique; elle contient des proportions notables de principes bitumineux : elle renferme des quantités sensibles de principes sulfurés et en particulier de sulfure de fer. En faisant arriver de l'eau aérée sur une roche ainsi constituée, les combinaisons sulfurées et les combinaisons bitumineuses vont, en s'unissant à l'oxygène, former des acides; la roche dans les parties correspondantes va être attaquée, et ses éléments actuels s'isoleront en deux groupes absolument distincts : le premier comprendra la partie que les acides ont rendue soluble et qui, par suite, se dissoudra dans l'eau; la seconde sera constituée par un résidu argileux et ferrugineux insoluble dans les acides très étendus; la plus grande partie de l'acide phosphorique passera ainsi en dissolution. Si nous transportons cette réaction en un point quelconque des plateaux des *causses,* là où ils sont pénétrés de fissures plus ou moins verticales, l'eau aérée va attaquer les roches et séparer, comme il vient d'être dit, ses éléments en deux groupes. Cette réaction générale ne s'est pas du reste interrompue depuis les temps tertiaires, l'intensité seule a diminué. Quand on parcourt, en effet, les plateaux des *causses,* on constate que leurs surfaces raboteuses sont très souvent constituées par des cailloux *usés* en forme de pyramides, alors qu'ils font partie constituante des bancs qui les supportent, et que ces cailloux, par conséquent, n'ont jamais éprouvé le moindre déplacement; on remarque, en outre, que les intervalles qui séparent ces cailloux renferment des quantités notables d'une argile rouge : tout cet ensemble est l'œuvre des pluies des temps modernes. L'eau qui tombe ainsi est maintenant en trop faible quantité pour produire des corrosions notables; mais que de grandes

quantités d'eau puissent arriver de nouveau sur les *causses*, comme à l'époque de l'éocène, l'œuvre interrompue de l'attaque des roches sur une grande échelle va reprendre son cours.

Nous pouvons dès lors répondre à notre deuxième question : quelles sont la nature et l'origine des agents corrodants des roches des causses? Ces agents ont été, en premier lieu, l'acide carbonique emprunté à l'air par les eaux descendantes, et ensuite deux acides formés par le carbone des substances bitumineuses et le soufre des sulfures contenus dans les roches. Ces agents, suffisants pour expliquer le creusement des roches, ne sont pas les seuls qui aient agi, comme on va le voir plus loin.

CHAPITRE IX.

ORIGINE PARTIELLE DES PHOSPHATES DE CHAUX ET DES ARGILES.

Les faits exposés dans le Chapitre précédent permettent de répondre à une partie de la troisième question, posée plus haut : d'où vient le phosphate de chaux, déposé dans les cavernes des causses? Il peut venir des roches de la montagne même, des calcaires dans lesquels sont creusées les cavernes.

L'énoncé de la conclusion précédente appelle immédiatement *une question :* la source qui vient d'être indiquée est-elle suffisante pour expliquer l'origine de la totalité des phosphates existant aujourd'hui dans les cavernes des causses?

Pour répondre à cette question, il fallait faire trois chose : 1° analyser, au point de vue des phosphates de chaux, un nombre aussi grand que possible de calcaires, pris dans les régions des cavernes à phosphorites, afin d'obtenir une moyenne de leur teneur à ce point de vue;

2° jauger le plus grand nombre possible de cavernes à phosphorites, en y comprenant naturellement les parties dans lesquelles on n'avait pas trouvé de phosphorites ; 3° prendre le volume des phosphorites existant dans ces cavernes. J'ai fait ce travail pour vingt gisements. Il est résulté de ces recherches que, sauf pour certains cas spéciaux sur lesquels j'aurai à revenir ailleurs, la quantité de phosphate de chaux déposé dans les cavernes des *causses* ne représente qu'une partie de celui qui existait dans les calcaires, dont l'enlèvement a produit les cavités actuelles. Dès lors, répondant à notre troisième question : d'où viennent les phosphorites des *causses?* On peut dire : on trouve dans la quantité de phosphates de chaux que renfermaient les calcaires disparus tout ce qui est nécessaire pour expliquer l'origine de la totalité des phosphorites, isolés dans les cavernes des *causses;* mais il y a cependant, comme on va le voir dans le Chapitre suivant, une autre source de phosphorites.

CHAPITRE X.

CONTROLE DES CONCLUSIONS PRÉCÉDENTES PAR L'ANALYSE CHIMIQUE.

Les conclusions des deux Chapitres précédents sont tellement importantes, et pour le cas que nous étudions et surtout par les conséquences qu'elles entraînent, que j'ai voulu les soumettre à un contrôle de vérification absolument indépendant des idées et des faits qui viennent d'être exposés, contrôle fourni par l'emploi de l'instrument principal de toutes mes recherches, l'analyse chimique.

Si, en effet, je soumets à des analyses aussi complètes que possible, d'un côté, les calcaires encaissants des cavernes à phosphorites et, de l'autre, tous les produits accumulés dans ces mêmes cavernes, il pourra arriver que, dans les deux cas, ces produits soient assez nombreux et surtout assez spéciaux pour que, de leur analogie ou de

leur différence, puisse résulter la preuve de leur communauté ou de leur différence d'origine.

En attaquant par de l'acide chlorhydrique étendu les calcaires très compacts des régions à phosphorites, un premier fait s'est révélé, c'est que, une fois le calcaire dissous, il reste, à l'état insoluble, une substance composée surtout de silice et d'alumine, riche en fer, associée à de nombreux petits grains de quartz, roulés en général, très transparents. C'est là un fait d'une haute valeur, car on trouve, dans ce résidu, l'origine possible de l'argile qui, en si grande quantité, accompagne toujours les phosphorites et remplit souvent, à elle seule, d'énormes cavités dans la région des *causses*. Pour vérifier jusqu'à quel point cette origine était commune, j'ai étudié comparativement, au point de vue physique et au point de vue chimique, les argiles rouges des phosphatières des *causses* et les argiles artificielles que m'avait laissées le traitement des calcaires des *causses* par un acide très dilué.

Au point de vue physique, les argiles naturelles des cavernes à phosphorites sont tout à fait analogues aux argiles artificielles; comme ces dernières en particulier, elles renferment des petits grains de quartz, identiques à tous les points de vue à ceux des argiles artificielles.

Au point de vue chimique, l'analyse, exécutée sur trente-deux échantillons de roches des régions des *causses*, m'a montré que ces roches contenaient à l'état de diffusion complète :

Carbonate de chaux,
Carbonate de magnésie,
Strontiane,
Lithine,
Acide sulfurique,
Acide phosphorique $\frac{1}{1000}$ à $\frac{30}{1000}$,
Chlore,
Fluor,

Iode,
Fer,
Zinc,
Manganèse,
Nickel,
Cobalt,
Cuivre,
Argile ferrugineuse,
Quartz en grains roulés et limpides,
Ammoniaque reconnaissable avec 5^{gr} de roche,
Matières bitumineuses,
Combinaisons métallifères sulfurées (pyrites, etc.).

En supposant que les argiles qui accompagnent les phosphorites proviennent simplement de la destruction des calcaires des cavernes, on devra retrouver dans ces argiles, d'abord le corps même de l'argile, c'est-à-dire la silice et l'alumine, ensuite du fer et des grains de quartz; c'est, en effet, ce qui a lieu, comme je l'ai dit, il y a un instant. On devra retrouver ensuite dans ces mêmes argiles, d'abord des quantités exceptionnelles d'acide phosphorique, et, ce qui est bien plus caractéristique, des proportions relativement notables de fer, d'alumine, de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc et de cuivre, parce que, en présence du calcaire en excès, les phosphates de tous ces métaux sont insolubles.

Voici les résultats que j'ai obtenus comme vérification des inductions précédentes :

Fer. — Je ne parle du fer que pour dire qu'il montre, dans les cavernes, des parties à l'état de fer *en grain*, identique à celui des terrains sidérolitiques. Je vais du reste revenir plus loin sur cette question.

Alumine. — Les argiles sont naturellement riches en alumine, mais il en est de même des phosphorites, ce qui, disons-le en passant, entraîne une cause notable d'erreur, *en plus*, quand on emploie certaines méthodes d'analyse,

journellement mises en usage pour le titrage des phosphates agricoles.

Nickel et cobalt. — Ils ont été reconnus, dans les argiles, à l'aide de l'analyse spectrale, bien que cette méthode soit peu sensible pour ces deux métaux.

Manganèse. — Il se reconnaît très facilement même par ces réactions ordinaires avec moins de 1^{gr} d'argile.

Zinc. — Il est certaines argiles des phosphorites, celles des environs de Caylus en particulier, qui m'ont permis de reconnaître le zinc avec quelques décigrammes d'argile.

Cuivre. — 1^{gr} d'argile est une quantité plus que suffisante pour pouvoir reconnaître le cuivre, même par la réaction de l'ammoniaque.

Iode. — L'iode se reconnaît très facilement (isolé en nature) dans les argiles et les phosphorites du Tarn, en partant de 100^{gr} de roche; mais il est d'autres argiles et d'autres phosphorites qui, en partant du même poids, ne m'ont pas donné d'iode. La présence de l'iode n'est pas nécessairement liée à celle du phosphore, mais il y a un haut intérêt à s'assurer si la présence ou l'absence (au moins relative) de l'iode dans une phosphorite est liée à la présence ou à l'absence de ce même corps dans les roches encaissantes; c'est là un point dont je serai en mesure prochainement d'apporter la solution.

La conclusion qui ressort des analyses précédentes s'impose d'elle-même à l'esprit : les argiles qui accompagnent les phosphates sont identiques à celles que l'on obtient artificiellement, en attaquant par un acide dilué les calcaires, au milieu desquels ont été creusées les cavernes à phosphorites; car, indépendamment du corps même de l'argile, les argiles des cavernes et les calcaires encaissants renferment toute une série de substances rares, quelques-unes très rares, dont la réunion dans des dépôts aussi différents que le sont des calcaires compacts et des argiles

ordinaires ne peut être le fait d'une simple coïncidence. Les argiles des phosphatières proviennent donc, pour une bonne part au moins, de la destruction des calcaires dont l'enlèvement a produit les cavernes des causses.

Les résultats qui viennent d'être résumés montrent que les phosphorites et les substances complexes qui les accompagnent viennent, au moins pour une part considérable, de la destruction des roches encaissantes, mais cette source n'est pas la seule à laquelle aient été empruntés les matériaux déposés aujourd'hui dans les cavernes à phosphorites des causses ; c'est ce qui nous reste à exposer.

CHAPITRE XI.

ORIGINE COMPLÉMENTAIRE DES PHOSPHORITES ET DES ARGILES.

On a vu que les eaux qui avaient creusé les cavernes à phosphates étaient des eaux de l'*ère tertiaire*, de l'âge de l'éocène supérieur, de l'âge des gypses de Montmartre. Quelle était la nature de ces eaux? Si l'on consulte l'état de la Science actuelle sur la géologie du sud-ouest de la France, on répondra que ces eaux, qui ont coulé sur les *causses* à cette époque, étaient des eaux douces, et l'on en donnera pour raison, en apparence indiscutable, que tous les dépôts éocènes du sud-ouest de la France sont des dépôts d'eau douce. J'estime que c'est là une erreur, et voici pourquoi :

Depuis de longues années, j'ai exécuté et publié un grand nombre de travaux, qui tous conduisent à cette conclusion générale que le gypse, le sel gemme, etc., de tous les âges, sont des produits purs et simples de l'évaporation d'eaux d'anciennes mers accidentellement isolées des océans. Je suis arrivé à cette conclusion par l'étude chimique, comparée des produits des marais sa-

lants de la période moderne et des produits qui accompagnent, dans l'écorce de notre globe, le gypse, le sel gemme, etc. Des études absolument du même ordre et souvent identiques, appliquées aux terrains qui nous occupent dans le sud-ouest de la France, m'ont conduit aux mêmes conclusions.

Les premiers dépôts tertiaires, qui reposent sur les calcaires des *causses*, sont en général constitués par des argiles rouges de l'âge, nous l'avons établi, de l'éocène supérieur. Ces argiles présentent un fait auquel on n'a jamais prêté d'attention, mais pour nous d'une haute importance : elles montrent, en bien des points, des dépôts de gypse assez puissants pour être exploités industriellement. D'un autre côté, ces gypses et ces argiles ferrugineuses du sud-ouest, étudiés comme leurs similaires du bassin de Paris et des marais salants, ont conduit exactement aux mêmes résultats. Toutes les substances, aussi complexes que spéciales, qui sont associées aux horizons gypseux du bassin de Paris, se retrouvent, comme je l'ai montré ailleurs, dans les dépôts des marais salants ; toutes aussi se retrouvent dans les gypses du sud-ouest et notamment dans ceux de Varen (Tarn), que j'ai spécialement étudiés à ce point de vue. Il faut donc voir dans ces argiles rouges et ces gypses du sud-ouest un produit, non pas seulement d'eaux marines, mais d'eaux marines très concentrées.

Qu'étaient de pareilles eaux ? Comment étaient-elles associées ? Quelle action pouvaient-elles exercer sur les calcaires compacts avec lesquels elles auraient été mises en contact ?

Je rappellerai d'abord un point important, c'est que, pour laisser déposer son gypse, l'eau de mer doit être concentrée par évaporation des $\frac{8}{10}$ de son volume primitif ; par conséquent, une eau de mer qui dépose du gypse dans une lagune a dû être exposée à l'évaporation pendant un temps considérable, un grand nombre d'années

si la quantité de gypse déposé est notable. Cette longue évaporation entraîne nécessairement cette conséquence, que, dans la lagune où se précipitera le gypse et avant le commencement de cette précipitation, il se déposera chaque année, d'abord des matières en suspension apportées par les eaux extérieures dont l'absence ne peut être complète, et d'autres produits qui auraient été abandonnés par le fait même de la concentration des eaux de la lagune. Cela étant, quand le gypse se déposera, il trouvera pour le recevoir une couche de vase plus ou moins profonde. Voilà pourquoi, pour le dire en passant, les gypses de tous les âges sont presque toujours associés à des argiles et à des dépôts marneux. D'un autre côté, les boues ont commencé à se former dès que la lagune a été constituée; par conséquent, les boues ont dû nécessairement se déposer sur toute l'étendue des lagunes. Il en a été tout autrement des gypses; ceux-ci n'ont pu se précipiter que sur des surfaces relativement restreintes, et cela pour deux raisons : la première, parce que les eaux des lagunes n'ont pu atteindre que très exceptionnellement le point de concentrations indispensable à la précipitation du gypse; la deuxième, parce que, à mesure que la concentration se produisait, la surface occupée par les eaux devenait de moins en moins considérable.

Sans entrer dans les détails au sujet de ces boues des lagunes, je dirai seulement qu'elles sont exceptionnellement riches en acide phosphorique et toujours éminemment sulfurées. Quand on examine ces boues au moment où elles sortent des canaux ou des bassins, elles sont d'un noir de charbon; mais, après une très courte période d'exposition à l'air, elles prennent une teinte rougeâtre prononcée. Les sulfures et particulièrement le sulfure de fer qui les imprègnent intimement sont rapidement oxydés, le soufre des sulfures est devenu acide sulfurique. Il est inutile d'insister sur l'énergie avec laquelle de pareilles

boues vont attaquer un calcaire, sur lequel on les fait agir en présence de l'air. Or, d'après tout ce que nous connaissons, ce sont des eaux et des boues de cette nature qui, à la fin de l'éocène, ont agi sur d'immenses surfaces et, en particulier, sur les calcaires qui constituent aujourd'hui les *causses* à phosphorites. Ajoutons que les eaux et les boues des lagunes des mers de l'éocène supérieur, qui ont creusé les cavernes à phosphorites, étant riches en phosphates, ont dû en abandonner au moins une partie, qui est venue s'ajouter à celui des calcaires eux-mêmes; voilà pourquoi nous considérons que les phosphates, les argiles, les minerais de fer et les multiples substances isolées dans les cavernes des *causses* et lieux analogues ont une double origine : les calcaires des causses qui ont été dissous et les eaux pures et boueuses des mers de l'éocène.

CHAPITRE XII.

ORIGINE DES TERRAINS SIDÉROLITIQUES.

Les argiles rouges, par lesquelles débute la formation tertiaire dans le sud-ouest de la France et qui recouvrent la formation jurassique, sont constamment associées à des minerais de *fer en grain*. On voit que ce sont des produits très complexes, très anormaux qui, par l'ensemble de leurs caractères et surtout par leur mode de gisement dans des fractures et des cavernes du calcaire compact, font complètement partie de ce grand ensemble qu'on retrouve dans toutes les parties de l'Europe, et que beaucoup de géologues ont élevé à la dignité de terrain, *le terrain sidérolitique*. D'où viennent ces argiles, ces minerais de fer, etc., et les multiples et complexes substances qui les accompagnent? Les géologues et les ingénieurs sont à peu près unanimes pour les considérer comme des produits éruptifs venant des profondeurs du globe. Mes recherches m'ont conduit,

comme pour plusieurs autres questions fondamentales, à une opinion qui est le contre-pied absolu des idées régnantes.

Une première remarque à faire, c'est que l'hypothèse d'une origine intérieure pour les produits sidérolitiques est une conception absolument gratuite. Jamais, en effet, on n'a pu montrer une seule des cheminées, par lesquelles ces dépôts seraient venus des profondeurs; on en a bien cité quelquefois, je le sais, mais quand les besoins de l'industrie ont nécessité le déblaiement de ces cavités, pour en extraire le minerai de fer, par exemple, toujours on a vu ces prétendues cheminées se terminer en cône aigu ou même en véritable cul-de-sac. Un autre fait bien plus général et beaucoup plus important est ce fait d'observation que *les dépôts sidérolitiques sont toujours en relation directe avec des calcaires et même des calcaires compacts.* Comment, dès lors, admettre que ces dépôts sidérolitiques, qui sont loin d'appartenir tous à l'éocène supérieur, dont les âges sont au contraire extrêmement différents, puisqu'il en existe jusque dans la base de la formation jurassique; comment, dis-je, admettre que ces émissions internes d'argiles, de sable et de minerais de fer, auraient toujours choisi pour venir se déverser au jour des terrains de calcaires compacts? Il y avait là, il me semble, de bonnes raisons pour mettre au moins en suspicion l'hypothèse régnante, celle d'une émission venant des profondeurs; toutefois, c'est à la suite de recherches chimiques, exécutées d'après un plan général, que j'ai été amené à cette conclusion que les produits sidérolitiques n'avaient pas une origine intérieure.

J'ai appliqué à cette grande question de l'origine des produits sidérolitiques la méthode déjà employée pour les calcaires et les matières contenues dans les cavernes des *causses* ou plutôt l'étude chimique des matériaux des

causses n'est qu'un cas particulier de l'étude générale des terrains sidérolitiques.

J'ai analysé des séries d'argiles et de minerais pisolitiques comparativement avec les calcaires sur lesquels chaque type de minerai reposait. Mes recherches ont porté sur soixante-huit séries d'échantillons de dépôts sidérolitiques et soixante-huit échantillons des calcaires supportant chaque échantillon de minerai sidérolitique. Ces doubles échantillons provenaient du Jura suisse, du Jura français, des Alpes, des Pyrénées, du Midi de la France, du Berry, du Nivernais et de la Haute-Saône.

Partout j'ai retrouvé, pour chaque série, la preuve d'une communauté d'origine entre le minerai et le calcaire sous-jacent, et cette preuve est d'autant plus démonstrative qu'il s'en faut de beaucoup que tous les dépôts sidérolitiques, même ceux qui ne diffèrent pas par l'âge, aient la même composition et surtout soient associés de la même façon. D'un autre côté, j'ai trouvé là la double explication d'un double fait qui, depuis l'origine de la Chimie, n'a cessé de préoccuper les ingénieurs et les métallurgistes : 1° les minerais de fer sidérolitiques contiennent toujours du phosphore en combinaison ; 2° suivant le gisement la quantité de phosphore varie dans de très grandes limites et atteint même souvent des proportions qui, jusqu'à ces dernières années, rendaient bon nombre de ces minerais, pour tout le reste excellents, absolument inexploitables. Voici l'explication de ces deux faits : 1° les minerais de fer des terrains sidérolitiques sont toujours phosphoreux, parce que toujours ils proviennent de la dissolution de roches calcaires, lesquelles, à leur tour, renferment constamment du phosphate de chaux ; 2° les minerais de fer sidérolitiques contiennent plus ou moins de phosphore suivant que la roche attaquée en contient elle-même plus ou moins.

Telle est l'origine des minerais de fer et des argiles des terrains sidérolitiques proprement dits, c'est-à-dire ceux qui correspondent à l'horizon salifère de l'*ère tertiaire*, mais d'une manière beaucoup plus générale, telle est l'origine de toutes les argiles et de tous les minerais de fer en relation directe avec des calcaires compacts; telle est, en particulier, l'origine de toutes les beauxites.

On voit que l'histoire des terrains sidérolitiques résumée très brièvement ici, mais qui sera reprise dans un autre Mémoire, avec tout le développement qu'elle comporte, se lie de la manière la plus absolue avec celle que j'étudie spécialement dans ce Mémoire, celle des phosphorites *en amas* dans les terrains calcaires sédimentaires, ou plutôt, comme je l'ai dit dans l'introduction de ce Mémoire, on voit que les deux ordres de dépôts, minerais sidérolitiques et phosphorites, jusque-là si complètement étrangers, ne sont que deux produits différents d'une même cause générale.

Il nous reste maintenant à expliquer pourquoi et comment les argiles, les minerais de fer et surtout les phosphates, après avoir été séparés des eaux limpides ou boueuses de l'époque de l'éocène, et surtout des calcaires sous-jacents, sont allés ailleurs se déposer, sur ces mêmes calcaires ou dans des cavités creusées dans leur masse même.

CHAPITRE XIII.

MÉCANISME CHIMIQUE DE LA PRÉCIPITATION DES ARGILES DES MINERAIS DE FER ET DES PHOSPHORITES.

Argile. — Parmi les nombreux travaux de M. Schlœsing, toujours si originaux, il est un groupe dont l'importance au point de vue géologique général est absolument capital : c'est celui qui comprend l'étude des argiles [1].

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV et LVI.

M. Schlœsing a en particulier établi ce fait, aussi nouveau qu'imprévu, que les argiles étaient constituées par deux parties, ayant souvent la même composition chimique, mais une constitution physique très différente. M. Schlœsing a montré, en effet, que les argiles traitées par de l'eau distillée pure se séparaient en deux parties, l'une qui, après un temps plus ou moins long, tombe sur le fond du vase, et l'autre qui ne se sépare jamais de l'eau. La partie qui se dépose est constituée par des parcelles extrêmement minimes de feldspath chimiquement décomposé, mais ayant conservé leur forme initiale, tandis que la partie qui reste dans l'eau ne montre plus de parcelles définies et se trouve sous cet état que M. Schlœsing a appelé *colloïdal*. La conséquence de cet état de choses est que l'argile provenant de la destruction directe d'un silicate calcaire devra se comporter en présence de l'eau autrement que celle qui provient de la destruction directe d'une roche primordiale, par un processus analogue à celui qui produit le kaolin. De là le principe d'une méthode qui permettra, étant donnée une argile, de savoir si elle provient de la destruction directe d'une roche primordiale ou de la décomposition chimique d'un silicate calcaire. Cette méthode appliquée à l'argile des phosphatières des *causses* permet de reconnaître que cette argile n'est pas une argile dérivant de la destruction directe de roches primordiales, par conséquent ne vient pas des profondeurs du globe. Quant à la cause qui a déterminé la précipitation de l'argile, elle trouve encore son explication dans les recherches de M. Schlœsing qui a montré, en particulier, que l'argile la plus colloïdale se coagulait immédiatement aussitôt qu'on la mettait en présence d'un sel calcaire, et nous ajouterons, ou en présence d'un calcaire pouvant former un sel.

Minerai de fer. — On sait que, si l'on met un sel soluble de fer en contact avec du calcaire, la presque totalité du

fer est bientôt précipitée et, au contact de l'air, passe rapidement à l'état de peroxyde. Les calcaires des *causses* étant riches en silicates calcaires et en silicate de protoxyde de fer, nous trouvons dans ces calcaires la source principale des argiles des phosphatières et des plateaux des *causses* : nous y trouvons en même temps l'origine du sesquioxyde de fer qui, en si grande quantité, accompagne et imprègne les argiles et souvent les phosphorites. Il n'y a pas jusqu'à la forme *en grain*, qu'affecte si souvent l'oxyde de fer des phosphatières, qui ne trouve son explication toute naturelle dans le mouvement des eaux *descendantes* coulant à travers les galeries.

Matière organique. — Si nous rappelons le fait établi au Chapitre VI que les calcaires des *causses* sont très riches en matières organiques et qu'on rapproche ce fait de la conclusion précédente, un beau travail de M. Peligot [1] va nous permettre d'étendre, d'une façon nouvelle, la démonstration que nous poursuivons. M. Peligot a montré, en effet, que la substance la plus propre à précipiter les matières organiques dans les eaux et à les fixer à l'état insoluble était le sesquioxyde de fer. D'un autre côté, M. Schlœsing a fait voir que ce sesquioxyde de fer contracte avec les matières humiques qu'il rencontre des combinaisons insolubles. Dès lors, si les argiles des *causses* viennent, au moins pour une part notable, de la destruction des calcaires, elles doivent renfermer des matières organiques en quantités sensibles : c'est ce que l'observation établit.

Ammoniaque. — Les calcaires des *causses* permettant, comme on l'a vu (Chapitre X) de reconnaître facilement l'ammoniaque avec 5^{gr} de roche, et l'argile pouvant, comme on le sait, fixer de grandes quantités d'ammoniaque, on doit retrouver l'ammoniaque dans les argiles des *causses*

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV.

toujours dans le cas où elles dériveraient de la destruction des calcaires : c'est encore ce que l'observation justifie complètement.

Précipitation et localisation des phosphorites. — Le phosphate de chaux des calcaires des *causses* est du phosphate tribasique, et, dès lors, est insoluble dans l'eau : qu'un acide libre lui enlève une partie de sa chaux, il devient soluble, puis se précipitera de nouveau si on lui restitue la chaux qu'il avait perdue. Appliquons ces réactions, aussi nettes que bien connues des chimistes, aux calcaires des *causses*. A la partie supérieure l'eau tenant en dissolution des principes acides carbonés et sulfurés attaquera les roches et, en particulier, fera passer l'acide phosphorique à l'état de dissolution : cette eau acide coulant sur les parois des roches calcaires attaquera rapidement ces roches et les creusera d'abord ; mais bientôt, par le fait même de ce creusement, les acides libres seront saturés, le phosphate acide de chaux repassera à l'état de phosphate tribasique et, dès lors, se précipitera. Seulement, notons soigneusement ce détail : la saturation de l'acide ne pourra se faire qu'*au contact* de la paroi des cavernes; on a alors l'explication toute naturelle de ce fait général sur lequel j'ai insisté, *le placage* constant de la phosphorite *sur la paroi vive de la roche* et toujours *sans intermédiaire.* Pourquoi maintenant les roches des causses, qui, sous l'action d'une eau aérée, abandonnent leur acide phosphorique à l'état soluble, vont-elles le ramener un peu plus bas à l'état insoluble? Pour deux raisons, la première parce que l'eau dont l'oxygène libre a oxydé le soufre et le carbone des roches dans la partie supérieure de son cours ne contiendra plus assez d'oxygène pour continuer son action quand elle sera descendue assez bas dans les fractures et les cavités des roches; la seconde, et c'est de beaucoup la principale, parce que l'oxydation des produits carburés et sulfurés des roches ne se fait que très lentement, tandis

que l'eau circulant dans les cavernes y marche très vite : dans ces conditions les roches des parois, *tout en continuant à être bitumineuses et sulfureuses*, comme celles des parties supérieures, *ne produisent plus que de faibles proportions de composés acides,* mais elles agissent toujours par leur calcaire, c'est-à-dire ramènent rapidement le phosphate acide de chaux soluble à l'état de phosphate insoluble.

J'ai insisté, sans l'épuiser à beaucoup près, sur cette série de réactions, car, pour moi, elles dominent complètement la question des phosphates de chaux ; et je ne parle pas seulement de ceux qui sont venus après coup se déposer dans des terrains plus anciens, comme ceux que nous étudions aujourd'hui, mais de tous les phosphates qui existent dans les terrains sédimentaires. Je suis même déjà arrivé à un résultat général qui comprend, comme cas particulier, celui des phosphorites des *causses* et gisements analogues ; c'est le suivant.

Les phosphates de chaux isolés dans les terrains sédimentaires sont toujours des gisements de seconde main; l'acide phosphorique a été isolé peu à peu de dépôts, qui n'en contenaient souvent que de faibles quantités; il s'est concentré en un grand nombre de points et sous l'influence de causes bien diverses, mais un fait chimique domine toute la question des phosphates de cet ordre, *c'est qu'ils sont toujours en relation avec des dépôts calcaires*. C'est, dès lors, dans les dépôts calcaires, ou en relation directe, au moins chimique, avec eux, qu'on devra rencontrer les dépôts de phosphorites; les grands étages siliceux, comme le permien et le grès bigarré, n'en renferment pas, à moins que les calcaires n'apparaissent en quantité notable dans ces sortes de terrains.

CHAPITRE XIV.

CONSÉQUENCES PRATIQUES, AU POINT DE VUE DE LA RECHERCHE DES GISEMENTS DE PHOSPHORITES.

Une conséquence générale d'une grande importance, au point de vue pratique, ressort de ce qui précède. D'abord, l'ensemble des précipitations et des séparations de l'argile, des minerais de fer et des phosphorites, telle qu'elle vient d'être exposée dans le Chapitre précédent, ne peut se produire qu'au contact du calcaire; donc on ne pourra trouver de dépôts de phosphates, du type des phosphorites des *causses* que dans les régions calcaires et même dans les régions constituées par des calcaires compacts, car cette variété seule peut permettre aux eaux de circuler facilement dans son intérieur, à l'aide des fissures qui accidentent ses bancs. En second lieu, le creusement des cavernes à phosphorites ayant été effectué par l'action d'eaux marines tertiaires de l'âge de l'éocène supérieur ou du miocène inférieur, on ne pourra rencontrer de phosphorites que dans les régions, qui auront été recouvertes par les eaux de ces époques. La première chose à faire dès lors, quand on recherchera les phosphorites dans une région, sera de s'assurer si la région possède ou a possédé des dépôts de l'âge de l'éocène supérieur ou du miocène inférieur; quant à l'altitude absolue au-dessus du niveau des mers actuelles, question dont on s'est presque exclusivement préoccupé jusqu'ici, il n'y a pas à en tenir le moindre compte. En troisième lieu, on examinera si les calcaires, dans lesquels on recherche les phosphates, appartiennent à un calcaire magnésien et surtout à un calcaire à la fois compact et bitumineux. Enfin, en explorant les surfaces calcaires, on remarquera soigneusement s'il existe des dépôts d'argile rouge dans les dépressions et les fissures des roches.

Si ces quatre ordres de recherches conduisent à des conclusions affirmatives, on pourra considérer comme très probable qu'on se trouve dans une région à phosphorites.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS PRINCIPALES.

Pour expliquer, dans le sud-ouest de la France, le creusement des cavernes à phosphorites et le dépôt de ces phosphorites elles-mêmes, l'hypothèse d'une eau *ascendante* est incompatible avec les faits révélés par l'observation. L'hypothèse d'une eau *extérieure* ayant agi de *haut en bas* explique, au contraire, ces faits jusque dans les moindres détails.

Les eaux qui ont creusé les calcaires des *causses* étaient des eaux de l'éocène supérieur. Les phosphorites et toutes les substances qui les accompagnent viennent, pour une partie, des eaux et des boues salifères de l'éocène supérieur et, pour la plus grande partie, de la destruction, sous l'influence de ces eaux, des calcaires dont l'enlèvement a produit les vides actuels.

L'étude de 68 échantillons de dépôts sidérolitiques empruntés aux localités classiques et celle de 68 échantillons de calcaires sous-jacents a accusé, pour chaque série, une communauté d'origine évidente pour chaque produit sidérolithique et le calcaire sous-jacent. Comme la grande manifestation sidérolitique correspond à l'âge salifère de l'éocène supérieur, que ces produits sidérolitiques sont identiques à ceux qui se produisent encore aujourd'hui, quand les boues et les eaux des lagunes agissent sur les calcaires, il faut voir dans les matériaux sidérolitiques de tous les âges des produits anormaux, empruntés pour une partie aux boues et aux eaux des lagunes et, pour le reste, aux calcaires qui se sont trouvés mis en contact avec ces eaux et ces boues. Les dépôts argileux avec minerai de fer

en *grain* des montagnes du sud et du sud-ouest de la France, sont des dépôts sidérolitiques ordinaires; à part, en effet, les placages et les quelques dépôts de phosphorite, les amas sidérolitiques du sud et du sud-ouest sont, par leur constitution, leur composition, leur association, leur mode de gisement, leur âge, etc., absolument identiques à ceux qui constituent les terrains sidérolitiques des régions classiques. La manifestation principale des produits sidérolitiques correspond à la période de formation des lagunes de l'éocène supérieur et, comme on l'a vu, est un produit indirect de ces lagunes, mais il s'est formé des dépôts sidérolitiques à toutes les époques; les beauxites de la période crétacée, beaucoup de minerais de fer de la période jurassique, etc., sont des produits sidérolitiques, identiques dans leur origine à ceux de l'éocène.

On voit, comme conclusion définitive, que les phosphorites des *causses* et celles des gisements analogues ne sont, malgré leur importance en elles-mêmes, que de minimes accidents dans les dépôts sidérolitiques, et que ces derniers dépôts, à leur tour, pris dans leur ensemble, ne sont que des exceptions au sein de la série des terrains sédimentaires; mais j'ai commencé, dans ce Mémoire, à établir un fait dont il est inutile de montrer toute la portée, le jour où il serait complètement démontré : c'est que *les dépôts sidérolitiques de tous les âges,* avec leurs multiples éléments, y compris les phosphorites, *sont des produits externes* dont aucune partie, même les plus spéciales et les plus rares, *n'est venue des profondeurs du globe.*

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DES SUBSTANCES ISOLANTES. EXPOSITION DES MÉTHODES (1);

PAR M. G. FOUSSEREAU.

INTRODUCTION.

OBJET ET DIVISION DU TRAVAIL.

La résistance électrique est une propriété des corps, qui varie entre des limites très étendues. Tandis que l'argent recuit présente une résistance spécifique égale environ à $1,5 \times 10^{-6}$ ohms, les résistances de certains verres aux températures ordinaires dépassent 10^{10} ohms. Le rapport de ces deux quantités est $6,6 \times 10^{21}$. Ces grandes variations ne permettent pas d'employer toujours la même méthode de mesure.

L'étude que j'ai entreprise porte sur un certain nombre de corps isolants ou médiocrement conducteurs, dont les résistances spécifiques sont comprises entre 1 ohm et 10^{16} ohms environ. J'ai donc dû me préoccuper avant tout de rechercher les méthodes qui peuvent être appliquées à la mesure des résistances des divers ordres de grandeur.

L'exposition de ces méthodes, la discussion de leurs avantages et des causes d'erreurs qu'elles entraînent, la détermination des limites qu'on doit assigner à leur usage, et enfin la description des appareils divers dont elles comportent l'emploi, suivant la nature des corps étudiés, feront l'objet de la première Partie de ce travail.

---

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Recherches physiques de M. Jamin, à la Sorbonne.

La deuxième Partie sera consacrée à l'exposition des résultats et à l'examen des conclusions qu'on en peut tirer.

Elle comprendra :

1° L'étude des métalloïdes, soufre et phosphore ;

2° L'étude de l'eau, à l'état solide et à l'état liquide ;

3° L'étude des sels anhydres et fusibles, sous les mêmes états ;

4° L'étude du verre et de la porcelaine.

Divers auteurs ont entrepris des recherches sur quelques-unes des substances qui font l'objet de ce travail. Comme ces recherches se rencontrent en général dans des Mémoires différents, je ferai pour chaque classe de corps un exposé historique, avant d'entrer dans le détail de mes expériences personnelles.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES ET DISPOSITIONS EXPERIMENTALES.

---

§ I. — Principes généraux.

Deux groupes de méthodes électrométriques peuvent être employés dans la mesure des résistances.

Méthodes reposant sur la comparaison des potentiels. — Quand on a affaire à des résistances relativement faibles, il est avantageux de ramener leur mesure à une comparaison de différences de potentiel. On évite ainsi le développement de la polarisation, qui constitue le principal obstacle à l'exactitude des mesures dans les méthodes, basées sur la détermination de l'intensité des courants. M. Fuchs (1) proposait le premier, en 1875, d'employer

---

(1) Fuchs, *Pogg. Ann.*, t. CLVI, p. 156; 1875.

l'électromètre de Hankel dans la mesure de la conductibilité des liquides; mais le défaut de sensibilité de cet instrument ne lui permit pas de faire des mesures précises. M. Lippmann [1], en 1876, faisait connaître une méthode électrométrique d'une grande précision et d'un usage facile. J'ai appliqué dans une partie de ces recherches le principe de cette méthode, en la modifiant suivant les besoins de l'expérience.

J'ai employé aussi pour les solides les moins isolants une méthode reposant sur la comparaison des potentiels.

Méthodes reposant sur la mesure des quantités d'électricité transmises. — Quand on se trouve en présence de corps très isolants, les circuits n'atteignent plus un état électrique permanent qu'au bout d'un temps très long. Les méthodes précédentes deviennent incommodes et paresseuses. Il est alors préférable de mesurer directement les quantités d'électricité transmises par une force électromotrice déterminée à travers la résistance à mesurer, ou d'observer le temps nécessaire au passage d'une quantité connue d'électricité. Cette méthode présente l'avantage de se prêter à l'étude de résistances comprises entre des limites très étendues. Un courant trop faible pour être appréciable au galvanomètre peut, en effet, accumuler à la longue des quantités d'électricité capables de se manifester par des effets statiques mesurables.

Nous allons examiner successivement les diverses modifications qu'il nous a paru nécessaire d'apporter aux méthodes et aux dispositions expérimentales, suivant la nature et la grandeur des résistances mesurées.

---

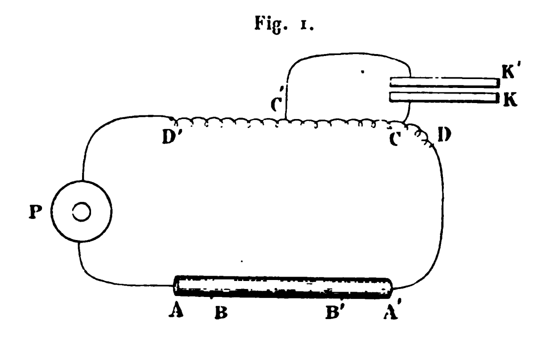
[1] LIPPMANN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris*, t. LXXXIII, p. 192; 1876.

§ II. — Résistances spécifiques de corps liquides, comprises entre 1 et 10^4 ohms.

PREMIÈRE MÉTHODE.

Principe de cette méthode. — On peut, dans ce cas, employer des colonnes liquides dont la résistance totale ne dépasse pas 100 000 ohms. La méthode dont j'ai fait usage consiste à introduire, dans le circuit d'un élément Daniell P, une colonne AA′ (*fig.* 1) du liquide étudié

Fig. 1.



et une résistance métallique graduée DD′. La différence de potentiel, entre des dérivations prises en deux points B et B′ du liquide, peut ensuite être comparée à celle qui se développe entre deux points C et C′ du fil métallique.

Soient

a et a' les différences électriques C|C′ et B|B′ ainsi comparées [1];

r et r' les résistances des portions de conducteurs CC′ et BB′ interposées entre les points de dérivation.

---

[1] Pour abréger le langage, j'ai représenté par C|C′ et B|B′ les différences électriques développées entre les points C et C′, B et B′, bien que ces notations ne s'emploient ordinairement que pour représenter des différences électriques de contact.

L'intensité i du courant étant la même dans tout le circuit, on a

$$i = \frac{a}{r} = \frac{a'}{r'}.$$

Les résistances sont donc dans le même rapport que les différences électriques comparées.

En particulier, si l'on fait en sorte que les différences a et a' soient égales, on aura aussi rendu égales les résistances r et r'. Pour constater cette égalité, on interpose, entre les dérivations C et C', un circuit comprenant une force électromotrice auxiliaire b, égale et contraire à a. Un électromètre, introduit dans ce circuit, permet de reconnaître l'exactitude de la compensation. Par le jeu d'un commutateur, on interpose ensuite le même circuit secondaire entre les dérivations B et B'. L'électromètre doit demeurer au zéro, si les différences a et a' sont égales.

Électromètre. — Je me suis servi, dans ces expériences, de l'électromètre de M. Lippmann qui présente, non seulement l'avantage d'être apériodique, mais aussi celui de donner des indications pratiquement instantanées. En outre, cet instrument est sensible à $\frac{1}{10000}$ de daniell; il permet donc d'établir une égalité rigoureuse entre les différences électriques comparées.

Disposition du liquide étudié. — Le liquide était contenu dans des tubes de verre horizontaux (ABB'A', *fig.* 3) de $0^c,81$ de diamètre, communiquant par des ouvertures très étroites avec quatre branches verticales de même diamètre [1], dans le liquide desquelles plongeaient autant de lames de platine. Les branches extrêmes servaient à faire passer le courant; elles étaient distantes de 11^{cm} à 13^{cm}; les branches du milieu constituaient les dérivations; leur distance était $6^{cm},00$ dans l'appareil le plus fré-

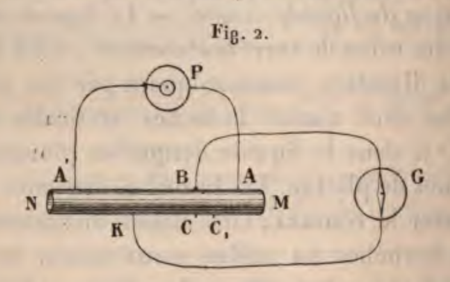
[1] Ces appareils ont été construits par M. Alvergniat.

quemment employé. Ces longueurs avaient été mesurées avant les expériences. On avait aussi procédé au jaugeage du tube, en déterminant les augmentations de poids obtenues par l'addition de colonnes d'eau de longueurs déterminées. Des poids ainsi obtenus a été déduit le diamètre intérieur. L'appareil plongeait, jusqu'à un niveau notablement supérieur à celui du liquide intérieur, dans un bain liquide dont la température était indiquée par des thermomètres. On formait ordinairement ce bain de la substance même soumise à l'expérience, afin de ne pas être gêné par les changements d'état du liquide extérieur et d'éviter tout danger d'accident, en cas de rupture de l'appareil.

La résistance mesurée était celle d'une colonne liquide cylindrique, ayant pour base la section s du tube et pour hauteur la distance l des deux orifices capillaires B et B'. La longueur du tube étant grande par rapport à sa section, on peut en effet regarder les surfaces équipotentielles entre B et B' comme étant des plans perpendiculaires à l'axe du tube (¹). Il fallait multiplier par $\frac{s}{l}$ la résistance de

(¹) Pour reconnaître dans quelle mesure cette hypothèse s'écarte de la réalité, j'ai fait construire un cylindre de plomb MN (*fig.* 2) présen-

Fig. 2.



tant des dimensions égales aux dimensions intérieures de la branche horizontale AA' (*fig.* 3) du tube de l'expérience. J'ai relié par des fils terminés en pointes fines deux points A et A' pris sur une même génératrice

cette colonne liquide pour obtenir la résistance spécifique.

Circuit principal. — Le courant fourni par la pile P traversait d'abord le liquide, puis une ou plusieurs boîtes de résistances graduées permettant d'atteindre jusqu'à 110 000 ohms. Les étalons de résistance ayant été établis pour la température de 16°, il y avait lieu de corriger les résistances employées de 0,00044 de leur valeur pour chaque degré d'écart. Pour les très faibles résistances, j'avais disposé d'une manière analogue des étalons complémentaires valant 0,1 ; 0,2 ; 0,2 ; 0,5 ohms, représentés par des fils métalliques convenablement choisis. On disposait de la résistance métallique de façon à rendre égales les différences de potentiel a et a', qu'il s'agissait de comparer.

Circuit secondaire. — Condensateur. — La force électromotrice auxiliaire b, destinée à tenir successivement en équilibre les différences électriques a et a', était fournie par l'interposition dans le circuit secondaire d'un condensateur chargé KK' (*fig.* 1).

Les armatures K et K', étant respectivement mises en communication avec les dérivations C et C', prennent spon-

---

à une pile P de 4 ou 5 éléments Daniell. Un point B de la génératrice AA' a été mis en contact avec un bout du fil d'un galvanomètre Thomson très sensible, l'autre bout du même fil étant posé sur un point K de la génératrice opposée.

L'aiguille du galvanomètre prend une déviation qu'on peut dans ces conditions regarder comme proportionnelle à la différence de potentiel existant entre B et K. On peut régler l'appareil de telle sorte que, si l'on déplace le point K le long d'une génératrice, d'une longueur égale à $\frac{1}{10}$ de millimètre, la déviation varie de plusieurs divisions de l'échelle. Ceci posé, on cherche le point C_1 pour lequel la déviation devient nulle. Les points B et C_1 appartiennent ainsi à une même surface équipotentielle. Or on trouve que la position du point C_1 ne s'écarte de la section droite BC que d'une quantité presque inappréciable, au plus égale à $\frac{1}{10}$ de millimètre. La longueur de la colonne étudiée atteignant six cents fois cette quantité, il n'y a pas lieu de tenir compte de cet écart.

tanément une différence de potentiel égale à a. Aussitôt qu'elle s'est établie, elle maintient l'équilibre électrique sur les conducteurs CK, C'K' constituant le circuit secondaire. Intercalons sur un de ces conducteurs CK un électromètre Lippmann. Il demeurera au zéro, puisque ses deux mercures, communiquant maintenant l'un avec C, l'autre avec K, n'auront pas cessé d'être au même potentiel.

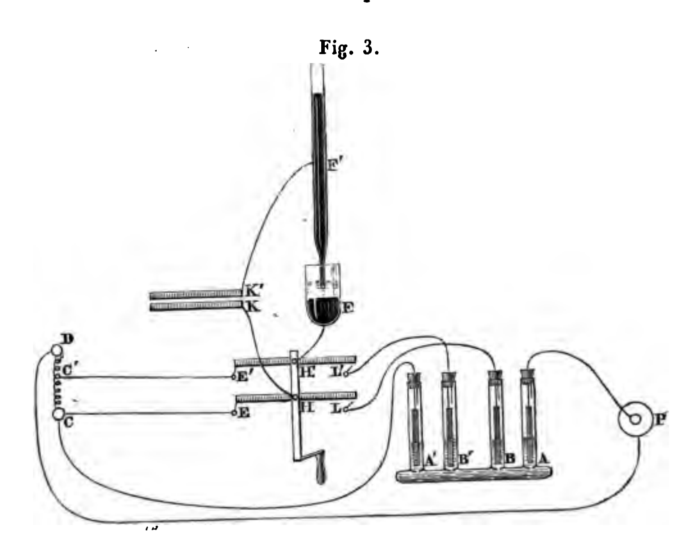
Enfin substituons, au moyen d'un commutateur, les dérivations B, B' aux dérivations C, C'. Si la différence de potentiel a' est égale à la différence a, l'équilibre ne sera pas troublé dans le circuit secondaire ; l'électromètre demeurera au zéro. Si cette égalité n'est pas réalisée, un courant se produira dans le circuit secondaire ; l'état électrique sera modifié dans le condensateur et dans l'électromètre, dont la colonne mercurielle se déplacera. Mais, grâce à la présence du condensateur, la quantité d'électricité ainsi transmise dans le circuit secondaire sera limitée. On ne courra donc pas le risque de produire un courant continu qui pourrait gâter l'électromètre ou polariser les électrodes secondaires B et B' si le pont de l'électromètre était accidentellement fermé. Comme l'expérience se fait très rapidement, il n'y a pas à se préoccuper des changements de capacité que le condensateur peut éprouver avec la durée de la charge. Le condensateur employé avait une capacité de 1 microfarad. Le commutateur était le commutateur à bascule de M. Blondlot.

Installation et marche de l'expérience. — La *fig.* 3 représente cette disposition :

P, pile ;
ABB'A', tube contenant le liquide ;
CD, boîte de résistances métalliques ;
Le courant suit le trajet PAA'CDP ;
KK', condensateur ;
FF', électromètre ;

EE′HH′LL′, commutateur permettant de faire communiquer les points H et H′ reliés au condensateur et à l'électromètre, soit avec les points L et L′ reliés en B et B′ à la colonne liquide, soit avec les points E et E′ reliés en C et C′ à l'étalon métallique.

Fig. 3.



Discussion de la méthode.— Sensibilité.—Causes d'erreur.—Pour établir le degré de sensibilité de la méthode, supposons qu'après le renversement du commutateur l'équilibre ne soit pas réalisé. Désignons par

a la différence de potentiel entre C et C′;
a' la différence entre B et B′.

Un courant momentané va traverser le circuit

BKK′F′FB′

et amener un nouvel état d'équilibre électrique. Or ce circuit renferme :

1° Le condensateur KK′;

2° L'électromètre dont les surfaces mercurielles se polarisent et se comportent comme des condensateurs;

3° Les lames B et B' qui sont le siège d'un phénomène analogue.

Désignons par c_1, c_2, c_3, ... les capacités de ces condensateurs successifs. Les différences électriques entre leurs armatures vont s'accroître des quantités α_1, α_2, α_3, ..., telles que l'on ait

$$\Sigma\alpha = a' - a.$$

D'autre part, les quantités d'électricité qui traversent les différentes parties du circuit étant égales, on a

$$c_1\alpha_1 = c_2\alpha_2 = c_3\alpha_3 = \ldots,$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{\alpha_1}{\frac{1}{c_1}} = \frac{\alpha_2}{\frac{1}{c_2}} = \frac{\alpha_3}{\frac{1}{c_3}} = \ldots = \frac{a' - a}{\sum \frac{1}{c}}.$$

L'une quelconque des différences électriques est donc donnée par la relation

$$\alpha_1 = (a' - a)\frac{1}{c_1 \sum \frac{1}{c}}.$$

On a en général employé comme électrodes des lames de platine enroulées sur elles-mêmes, de façon à présenter au liquide une surface de contact assez étendue. Cette surface pouvait atteindre 3^{cq} ou 4^{cq}, suivant la hauteur du liquide. Or, d'après les expériences de M. Blondlot [1], la capacité initiale d'une lame de platine dans l'eau varie entre 31 et et 7,8 microfarads par centimètre carré, suivant que la

(1) Blondlot, *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 444; 1881.

lame a été récemment chauffée au rouge ou a séjourné longtemps dans le liquide. Les lames que j'ai employées ont toujours été lavées et rougies avant chaque série d'expériences. En admettant cependant que la capacité spécifique de ces lames dans les liquides où elles plongent soit de l'ordre de grandeur du plus petit de ces nombres, on trouve pour $3^{éq}$ une capacité de 23 microfarads environ. Nous verrons plus loin que la capacité de l'électromètre a été trouvée égale à 0,24 microfarads, c'est-à-dire 100 fois plus petite que le nombre précédent. La polarisation des électrodes ne pouvait donc atteindre qu'une fraction négligeable de la différence $a' - a$.

La quantité $\sum \frac{1}{c}$ se réduisant sensiblement à

$$\frac{1}{c} + \frac{1}{C},$$

où c et C représentent les capacités de l'électromètre et du condensateur, la différence électrique développée dans l'électromètre était

$$\alpha = \frac{a' - a}{0,24\left(1 + \frac{1}{0,24}\right)} = 0,806(a' - a).$$

La sensibilité est donc peu inférieure à ce qu'elle serait si l'électromètre se chargeait seul.

Si les lames de platine à large surface étaient remplacées par des fils fins, la polarisation apporterait aux expériences de graves perturbations.

On peut du reste, dans certains cas, éliminer entièrement cette cause d'erreur en employant des électrodes impolarisables, comme l'a fait récemment M. Bouty (¹) dans ses recherches sur les dissolutions salines étendues. Mais cette manière de procéder exige l'emploi d'une série de colonnes

(¹) Bouty, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 327.

liquides destinées à faire communiquer le liquide de l'expérience avec les liquides dépolarisants. Cette disposition expérimentale n'est pas compatible avec la nécessité de maintenir le corps étudié à des températures élevées et aussi uniformes que possible.

Les forces électromotrices d'origine thermo-électrique peuvent apporter dans les résultats des perturbations d'une autre nature, quand la température des électrodes de dérivation n'est pas parfaitement identique. J'ai toujours rendu cette cause d'erreur aussi faible que possible, en faisant les observations au moment où la température du bain liquide qui contenait l'appareil atteignait un maximum. Toutefois, pour éliminer avec plus de certitude les différences électriques qui peuvent tenir soit à cette cause, soit au défaut d'identité des deux lames de platine, je répétais l'expérience en faisant passer le courant successivement dans les deux sens et en prenant la moyenne des deux résultats.

§ III. — Résistances spécifiques de corps liquides comprises entre 10^4 et 10^8 ohms.

DEUXIÈME MÉTHODE.

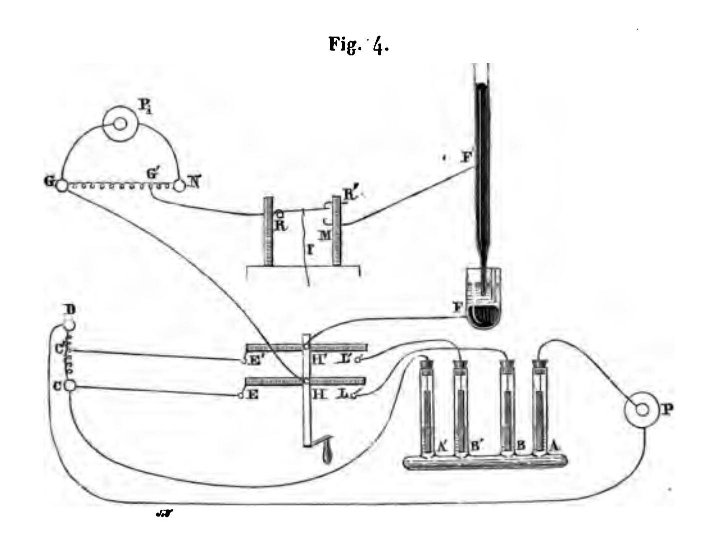
Principe de la méthode. — Disposition expérimentale. — Quand les résistances des colonnes liquides observées dépassent 100 000 ohms, il devient impossible de les opposer directement aux résistances métalliques servant d'étalons. Il faut alors opérer nécessairement sur des résistances inégales et déterminer le rapport des différences de potentiel développées qui donnera celui des résistances.

J'ai employé dans ce cas une disposition expérimentale représentée par la *fig.* 4.

Le courant principal suit, comme précédemment, le circuit PAA'CDP. Les points de dérivation sont pris en B, B' et C, C'. Aux différences de potentiel développées

entre ces points on oppose successivement à travers l'électromètre des différences égales et contraires. Pour cela on fait passer le courant d'une seconde pile P_1 dans un rhéostat GN. On peut choisir sur ce nouveau circuit deux

Fig. 4.



points G, G', tels que leur différence électrique soit égale à la différence C|C'. On détermine ainsi la valeur a de cette différence. On reconnaît l'égalité à l'équilibre de l'électromètre. On détermine de même la différence

$$B|B' = a',$$

et l'on applique la formule démontrée plus haut

$$\frac{r'}{r} = \frac{a'}{a}.$$

En suivant le circuit qui contient l'électromètre, on rencontre le conducteur C'C dans le sens contraire à celui du courant P, la branche EH du commutateur, le conducteur GG' dans le sens du courant P_1, un interrupteur

RR′M, l'électromètre F′F, enfin la seconde branche H′E′ du commutateur.

Interrupteur. — L'interrupteur est constitué par une lame métallique RR′, dont un ressort R maintient l'extrémité R′ soulevée. En abaissant cette lame au moyen d'un fil de caoutchouc I, on établit le contact entre les pièces métalliques R′ et M.

Cet interrupteur est nécessaire pour empêcher un courant continu de passer dans les lames de dérivation B, B′, avant l'ouverture du pont de l'électromètre, quand l'égalité des différences G|G′ et B|B′ n'est pas encore obtenue. Sans cette précaution on risquerait, à chaque essai, de communiquer aux lames une polarisation notable.

Marche d'une expérience. — Pour faire une observation, on commence par ouvrir l'électromètre, puis on ferme l'interrupteur. En général, on voit alors la colonne mercurielle se déplacer dans un sens déterminé, et l'on sait s'il faut augmenter ou diminuer la différence de potentiel G|G′ pour arriver à la compensation de C|C′. Nous avons vu que la grande capacité des électrodes empêche à peu près complètement dans ces conditions la polarisation des lames. On ouvre de nouveau l'interrupteur, on ferme le pont de l'électromètre et l'on procède à de nouveaux essais jusqu'à ce que le mercure demeure immobile. Dans le cours d'une série d'expériences, l'ordre de grandeur des résistances à employer en GG′ étant ordinairement connu d'avance, on arrive à ce résultat après un très petit nombre d'essais.

On note la différence $C|C' = a_1$, puis on renverse le commutateur pour opposer à la différence $B|B' = a'$ une différence égale développée entre les mêmes points G et G′.

Enfin on fait une nouvelle mesure de la différence C|C′ et l'on obtient un résultat a_2 généralement un peu plus faible que a_1, mais peu différent. Cet écart est dû aux

progrès faits pendant la durée de l'expérience par la polarisation aux électrodes principales A et A'. On prend la moyenne

$$\frac{a_1 + a_2}{2} = a,$$

comme comparable à la différence a'.

Modifications nécessitées par le défaut d'identité des électrodes. — Nous avons supposé que les différences électriques existant entre les deux lames de platine B et B' sont égales à celles qui existent entre les colonnes liquides qu'elles touchent. Ce n'est pas tout à fait exact en général, soit que les deux lames ne soient pas parfaitement identiques, soit que de faibles différences de température interviennent. Pour tenir compte de ces circonstances, la méthode dont nous venons d'indiquer le principe a été modifiée comme il suit.

Désignons par

A la différence électrique existant entre les lames B et B', en l'absence de tout courant (*fig.* 4, p. 13);
i l'intensité du courant qui traverse le circuit P;
e la force électromotrice de la pile P_1;
R et R' les résistances totales du circuit P_1 dans les deux expériences faites sur CC' et sur BB';
ρ et ρ' les résistances variables de la portion GG' de ce courant dans les mêmes expériences.

Les conditions d'équilibre électrique s'exprimeront par les équations

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} ir &= e\,\frac{\rho}{R}, \\ ir' + A &= e\,\frac{\rho'}{R'}. \end{aligned} \right.$$

Renversons le sens des deux piles P et P_1 et répétons les expériences.

Soient

j l'intensité dans le circuit P. Cette intensité diffère en général de i, par suite de l'inégale polarisation des lames principales A et A';

M et M' les résistances totales du circuit P_1;

μ et μ' les résistances de la portion GG'.

On aura

$$(2) \qquad \begin{cases} jr = e\dfrac{\mu}{M}, \\ jr' - A = e\dfrac{\mu'}{M'} \end{cases}$$

et, en combinant les équations (1) et (2),

$$(3) \qquad \frac{r'}{r} = \frac{\dfrac{\rho'}{R'} + \dfrac{\mu'}{M'}}{\dfrac{\rho}{R} + \dfrac{\mu}{M}}.$$

Cette relation fournit un moyen d'obtenir le rapport $\frac{r'}{r}$, sans avoir à tenir compte de la différence accidentelle A. Les résistances ρ, ρ', μ, μ' sont lues directement au moment des expériences. Les résistances totales R, R', M, M' s'obtiennent en ajoutant aux précédentes la résistance constante constituant la partie du circuit P_1 extérieure à GG'. Ajoutons que, pour des raisons déjà exposées plus haut, on faisait en réalité trois observations alternées avant le renversement du sens des piles, trois autres après ce renversement. ρ et μ étaient les moyennes arithmétiques des deux résultats extrêmes de chaque groupe d'expériences.

Étalon de graphite. — Tant que la résistance de la colonne liquide étudiée ne dépasse pas environ 10^6 ohms, on peut la comparer avec assez d'exactitude à la résistance métallique de 10^5 ohms. Si l'on voulait faire usage du

même terme de comparaison pour des résistances plus grandes, la disproportion des quantités comparées entraînerait un grave défaut de sensibilité. Il est donc indispensable dans ce cas de prendre un étalon de comparaison d'une plus grande résistance.

J'ai employé dans ce but la résistance d'un trait de crayon DD′ (*fig.* 6) tracé sur une plaque d'ébonite bien sèche. Ce trait aboutit de part et d'autre à deux pinces métalliques fixées une fois pour toutes, dans lesquelles on attache les fils conducteurs. La résistance de ce trait a été comparée avec soin par des expériences réitérées avec celle des étalons métalliques. Cette résistance, primitivement un peu supérieure à 2 mégohms, alla en augmentant d'abord très rapidement par suite de la chute spontanée d'une partie de la poussière de graphite, puis de plus en plus lentement. Je n'ai commencé à me servir de ce trait qu'un mois environ après sa préparation. Sa résistance a été mesurée de nouveau pour chacune des séries d'expériences où il est intervenu. Au bout de six mois, sa valeur était devenue presque invariable, d'une semaine à l'autre quand la température n'éprouvait pas de changements notables. Au moment de mes dernières expériences, elle valait $4^{még},630$.

Si l'on a affaire à des résistances notablement plus grandes, on peut créer aisément des étalons de graphite plus résistants. Je me suis servi dans quelques expériences d'un étalon valant $22^{még},6$.

Exemple numérique. — Nous donnons comme exemple de l'application de cette méthode une détermination de résistance effectuée sur un échantillon d'eau distillée, le 17 juin 1884.

Le circuit P_1 renfermait un élément Daniell, grand modèle, de résistance négligeable. Une résistance fixe de 20000 ohms formait la partie extérieure $G'P_1G$ de ce cir-

cuit dont la portion GG' variait suivant les besoins de l'expérience.

Les résultats suivants ont été obtenus :

1° *Disposition directe des piles.* (Température initiale : 17°,0.)

Opposition du graphite.....	$\rho_1 = 8470$ ohms		
» de l'eau........	$\rho' = 9950$	Moy. $\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = 8420$ ohms	
» du graphite.....	$\rho_2 = 8370$		

2° *Disposition renversée.*

Opposition du graphite....	$\mu_1 = 8350$ ohms		
» de l'eau........	$\mu' = 9920$	Moy. $\mu = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} = 8250$ ohm	
» du graphite....	$\mu_2 = 8150$		

Température finale : 17°,0

On aura donc, d'après l'équation (3),

$$\frac{r'}{r} = \frac{\frac{\rho'}{R'} + \frac{\mu'}{M'}}{\frac{\rho}{R} + \frac{\mu}{M}} = \frac{\frac{9950}{29950} + \frac{9920}{29920}}{\frac{8420}{28420} + \frac{8250}{28250}} = 1,1283.$$

La résistance de graphite employée valait

$$r = 4,630 \times 10^6 \text{ ohms.}$$

La colonne d'eau cylindrique sur laquelle on opérait avait une longueur de $6^{cm},00$ et un diamètre de $0^{cm},81$.

On aura donc, pour la résistance spécifique,

$$K = 1,1283 \times 4,630 \times 10^6 \times \frac{3,1416 \times \overline{0,405}^2}{6} = 4,487 \times 10^6 \text{ ohms}$$

à la température 17°,0.

§ IV. — Résistances spécifiques de corps solides ou liquides, inférieures à 10^{10} ohms.

TROISIÈME MÉTHODE.

Circonstances qui nécessitent un changement de méthode et d'appareil. — Les résistances des corps solides non métalliques sont toujours beaucoup plus considérables que celles des mêmes corps à l'état liquide. Il faut généralement multiplier ces dernières par des nombres compris entre 80 et 20000 pour obtenir les résistances des solides correspondants. Dans ces conditions la polarisation se développe lentement et constitue un obstacle moins grave à l'exactitude des mesures.

D'un autre côté, bien que l'électrolyse se manifeste même dans les corps solides, elle se produit assez lentement pour qu'on n'ait pas à craindre d'altérer d'une manière appréciable la constitution du corps étudié pendant la durée de l'expérience.

D'après les expériences de MM. Weber (1), Mascart (2), lord Rayleigh (3) et Kohlrausch (4), pour décomposer un équivalent ou 9^{gr} d'eau en une seconde, il faut un courant de 96600 ampères. Il en résulte qu'une force électromotrice de 20 volts, à travers une résistance de 10^5 ohms, par exemple, décomposerait dans une minute

$$\frac{60 \times 20}{96600 \times 10^5} = 1,24 \times 10^{-7} \text{ équivalents,}$$

c'est-à-dire environ un millième de milligramme d'eau par minute.

(1) WEBER, *Resultate des Magnetischen Vereins*, p. 91; 1840.

(2) MASCART, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 109 (1882); et t. III, p. 283 (1884).

(3) Lord RAYLEIGH, *Cambridge Proceedings*, 26 novembre 1883 et 17 mars 1884.

(4) KOHLRAUSCH, *Sitzungsberichte der Phys. med. Gesellschaft zu Würzburg*, 1884.

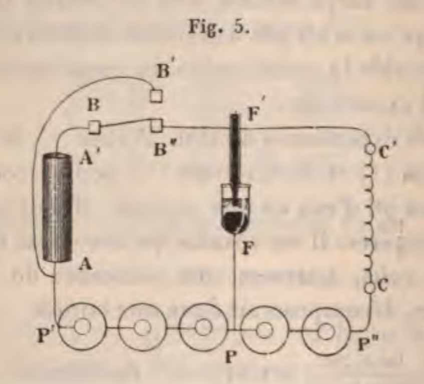
Il devient donc possible de placer l'électrolyte dans un circuit contenant des forces électromotrices relativement considérables en présence desquelles l'erreur tenant au développement de la polarisation sera négligeable, pourvu que la durée de l'expérience soit courte.

L'usage des tubes étroits avec branches à communications capillaires ne serait que très difficilement compatible avec les changements de volume qu'on fait subir aux masses solides par les variations de température. Les enveloppes, surtout aux points de soudure, se rompent par l'action de la dilatation.

Il est nécessaire pour ces raisons de changer la forme de l'appareil et la méthode.

Principe de la méthode. — Soit P′AA′BB″C′CP″ (*fig.* 5)

Fig. 5.



un circuit comprenant une pile de plusieurs éléments. Supposons qu'on relie par l'intermédiaire d'un électromètre FF′ deux points P et F′ du circuit pris l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de la pile. Si les potentiels de ces deux points sont égaux, l'électromètre demeurera en équilibre au zéro. Supposons que cette condition soit réalisée : les deux branches PAA′F′, F′C′CP du circuit sont parcourues par des courants de même intensité.

Soient

$AA' = r'$ et $CC' = r$ les deux résistances à comparer que l'on a disposées respectivement dans les deux branches du circuit;

n' et n le nombre des éléments de pile contenus dans chaque branche;

e la force électromotrice et a la résistance de chaque élément.

Cette dernière quantité peut être regardée comme étant la même pour tous les éléments, parce qu'elle n'intervient que dans une correction très faible. On peut négliger complètement les résistances des conducteurs de raccord qui sont insignifiantes par rapport à r' et r.

La différence électrique étant rendue nulle entre C et D, on aura

$$i = \frac{ne}{r + na} = \frac{n'e}{r' + n'a},$$

d'où

$$\frac{r}{r'} = \frac{n}{n'}.$$

Disposition expérimentale. Cas des étalons métalliques.— La première branche comprenait, outre la résistance AA' à mesurer, un interrupteur BB'B''. Dans la seconde branche était disposée une résistance métallique CC' variable à volonté.

Interrupteur. — L'interrupteur est destiné à empêcher le passage continu du courant dans l'électrolyte AA', et la polarisation qui en serait l'effet. Cet interrupteur représenté (*fig.* 6) se compose de deux tiges verticales d'ébonite dont l'une B*b* supporte un conducteur formé d'une lame flexible qui fait ressort en B. L'autre tige B'*b*' supporte deux conducteurs métalliques : l'un B' sur lequel s'appuie la lame B quand elle est au repos, l'autre B'' qu'elle vient toucher quand on la tire par un fil de caoutchouc I.

Les surfaces de contact sont couvertes de feuilles de platine.

La substance à étudier était disposée dans une éprouvette de verre entre deux électrodes cylindriques concentriques A et A′ (*fig.* 6). L'électrode extérieure A communiquait avec la pile PP′ et avec le conducteur B′; l'électrode intérieure A′ avec le conducteur B. Enfin le conducteur B″ était relié en F′ avec le mercure supérieur de l'électromètre. En raison de cette disposition, tant que l'interrupteur est au repos, les deux électrodes A et A′ sont en communication métallique entre elles. Aucun courant d'origine extérieure ne peut traverser l'électrolyte, et les électrodes perdent la polarisation qu'elles ont pu acquérir dans les expériences antérieures. Il suffit d'abaisser le conducteur B pour introduire l'électrolyte dans le circuit de la pile.

Marche d'une expérience. — Pour faire une expérience, on commence par abaisser le conducteur B de l'interrupteur, puis aussitôt après on ouvre le pont de l'électromètre, et l'on regarde si la colonne de mercure demeure au zéro. Il faut ensuite refermer le pont de l'électromètre, puis ouvrir l'interrupteur. La manœuvre inverse risquerait de gâter l'instrument. L'expérience n'a du reste ainsi qu'une très faible durée et peut être répétée sans inconvénient à des intervalles rapprochés.

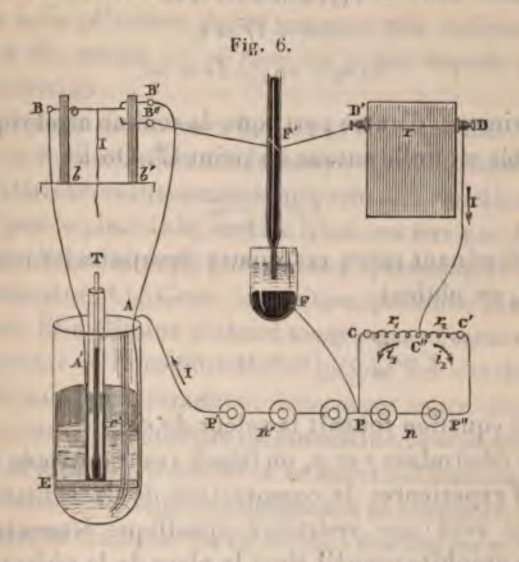
Disposition expérimentale. — Cas des étalons de graphite. — Les résistances qu'on mesure par cette méthode sont souvent trop grandes pour qu'on puisse les comparer directement à un étalon métallique avec quelque précision. Cette circonstance se produit généralement quand on étudie les corps solides à des températures assez basses. Je me suis servi alors de la résistance de graphite dont j'ai parlé plus haut. Mais, comme cette résistance n'est pas susceptible de varier à volonté, j'ai dû modifier un peu la disposition de la seconde branche du circuit, pour rendre

variable d'une manière continue la force électromotrice correspondante.

La *fig.* 6 représente cette modification.

La pile PP″ se ferme par une résistance métallique CC′. Un point C″ de ce conducteur est mis en communication

Fig. 6.



avec l'électromètre par l'intermédiaire de la résistance de graphite DD′.

Représentons encore par

r et r' les résistances DD′ et AA′ qu'on compare;

r_1 et r_2 les résistances CC″ et C′ C″;

I l'intensité du courant dans le circuit PP′ABF′, qui est la même dans la portion F′D′DC″, puisqu'on suppose l'électromètre ouvert;

i_1 et i_2 les intensités dans les conducteurs PCC″ et PP″C′C″, en les prenant positivement dans le sens des flèches.

L'électromètre demeurant en équilibre, les potentiels sont égaux en F′ et en P. Exprimons cette condition :

1° Pour le conducteur PABF';

2° Pour le conducteur PCC''DF';

3° Pour le conducteur PP''C'C''DF'.

Nous aurons les trois équations

$$(1) \qquad \mathrm{I}(r' + n'a) = n'e,$$

$$(2) \qquad i_1 r_1 + \mathrm{I} r = 0,$$

$$(3) \qquad i_2(r_2 + na) + \mathrm{I} r = ne.$$

Exprimons, d'autre part, que la somme algébrique des intensités est nulle autour du point C''. On a

$$(4) \qquad \mathrm{I} = i_1 + i_2.$$

En éliminant entre ces quatre équations les intensités I, i_1, i_2, on obtient

$$(5) \qquad r' = \frac{n'}{n}\left[\frac{r}{r_1}(r_1 + r_2 + na) + r_2\right].$$

Cette équation fournit la valeur de r'.

Pour déterminer r et a, on faisait avant ou après chaque série d'expériences la comparaison de la résistance de graphite avec une résistance métallique déterminée. Le trait de graphite prenait alors la place de la résistance inconnue r' et une boîte de 100 000 ohms celle de l'étalon connu r. En opérant deux fois par la méthode précédente et en modifiant dans les deux expériences les nombres n et n' d'éléments mis en jeu, on obtenait deux équations distinctes de la forme (5), permettant de calculer r et a.

Piles. — Les piles employées étaient de petits éléments Daniell dont les vases extérieurs s'engageaient dans un mastic isolant. L'ensemble de la pile était lui-même porté sur des pieds de verre vernis. La résistance de chaque élément fut trouvée comprise entre 60 ohms et 80 ohms. Elle croissait un peu quand la pile était anciennement montée. Comme la pile PP'' ne comptait jamais plus de

cinq de ces éléments dans les cas où l'on avait recours à la résistance de graphite, la résistance totale na de cette partie de la pile atteignait au plus 400 ohms. La résistance métallique r_2 était toujours de 50000 ohms, et l'on faisait varier r_1 suivant les besoins de l'expérience. La correction relative à la pile était donc toujours très inférieure au centième du terme $(r_1 + r_2 + na)$, sur lequel portait cette correction.

Disposition de l'électrolyte en cylindre creux. — La substance étudiée présentait la forme d'un cylindre creux limité intérieurement et extérieurement par les électrodes, en haut par le plan de la surface libre, en bas par la surface plane d'un disque de porcelaine E qui occupait le fond de l'éprouvette ([1]). Cette disposition présente plusieurs avantages. Elle élimine d'abord toute cause d'erreur pouvant provenir de la conductibilité propre des enveloppes. La seule substance étrangère interposée entre les électrodes est en effet le disque de porcelaine, corps très isolant qui n'a pas de tendance à se couvrir d'humidité. Sa conductibilité est toujours négligeable par rapport à celle des substances étudiées. La forme de l'électrolyte est aussi particulièrement simple et nettement terminée. Il n'y a pas à se préoccuper de l'influence des bords. On peut enfin, tout en restreignant le volume de l'appareil, ramener ainsi la recherche de résistances spécifiques qui sont généralement très grandes à la mesure de résistances beaucoup plus petites, en raison de l'étendue des surfaces et de la faiblesse de l'épaisseur. Ce dernier avantage est très important quand on a affaire à des températures

---

([1]) Bien que ce disque ne fermât pas hermétiquement la section de l'éprouvette, il suffisait pratiquement pour empêcher toute déperdition appréciable d'électricité par les parties de l'électrolyte placées au-dessous de lui. L'électrode extérieure était en contact avec sa surface supérieure par la circonférence de sa base, comme le représente la *fig.* 6.

élevées dont l'uniformité de répartition laisse d'autant plus à désirer que l'appareil occupe plus d'espace.

L'électrode extérieure était, suivant les cas, une lame de platine, cuivre ou zinc, tapissant la paroi interne de l'éprouvette. Une autre lame plus étroite du même métal, formant l'électrode intérieure, était enroulée sur un tube de verre beaucoup plus long que l'éprouvette et fixé à sa partie supérieure. Ce tube était généralement ouvert à sa base et le thermomètre T qu'il contenait plongeait ainsi dans l'électrolyte. Quand il y avait lieu de craindre la rupture du thermomètre par suite des changements d'état du corps, on fermait le tube central à sa partie inférieure, et l'on faisait plonger le réservoir thermométrique dans un liquide convenablement choisi ou dans du sable fin qui remplissait le fond du tube.

En observant les indications d'un second thermomètre dont on descendait le réservoir à différentes profondeurs le long de la tige du premier, on obtenait les éléments nécessaires pour faire les corrections relatives à la température du mercure contenu dans la tige.

Chauffage de l'appareil. — La partie inférieure de l'appareil était plongée dans un bain d'huile contenu dans un vase de métal cylindrique, sans soudures. Le bain d'huile était lui-même entouré d'un bain de sable qu'on chauffait directement sur un fourneau à gaz. Quand la température devait dépasser 250°, on remplaçait l'huile par du chlorure de zinc. Pour les températures très basses, on entourait l'appareil d'un mélange réfrigérant de sel et de glace.

Précautions contre l'humidité. — Quand on devait opérer dans des conditions où l'on pouvait craindre l'altération de la substance par l'action de l'humidité de l'air, on fermait l'orifice supérieur de l'éprouvette au moyen d'un bouchon de liège traversé par deux tubes étroits en verre qui servaient au passage des fils de platine conducteurs. Au-des-

sus de ces bouchons on disposait des fragments de chaux vive. Enfin on entourait l'éprouvette d'un manchon de verre extérieur qui ne présentait que les ouvertures nécessaires au passage des fils conducteurs. Au bout de quelque temps l'air intérieur du manchon et les parois des vases étaient bien desséchés. Nous représentons plus loin (*fig.* 9, p. 279) une disposition analogue employée pour étudier la conductibilité du verre.

Dans le but d'éviter toute variation trop rapide dans la marche des températures et d'en rendre plus uniforme la répartition, on ne commençait généralement les expériences qu'un certain temps après l'extinction du fourneau. On opérait pendant le refroidissement, qu'on rendait très lent, en entourant le bain de sable d'écrans métalliques convenablement disposés.

Calcul de la résistance spécifique. — Désignons par ρ_1 et ρ_2 les rayons de base des deux électrodes intérieure et extérieure, et par h la hauteur de l'électrolyte.

La résistance spécifique K sera

$$K = \frac{2\pi h}{\text{log nép} \frac{\rho_2}{\rho_1}} r' \text{ [1]}.$$

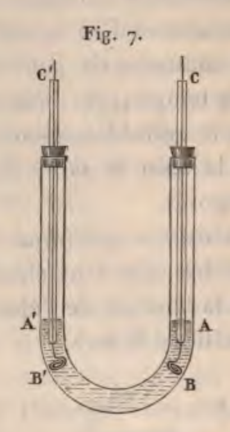
Disposition du phosphore liquide. — La même méthode générale a été appliquée à l'étude du phosphore à l'état liquide. La nécessité de maintenir ce corps à l'abri de l'air et de le dépouiller de l'eau distillée qui a servi à le laver et à le conserver rend à peu près impraticable l'usage du tube à quatre branches et de la deuxième méthode. D'autre part, l'appareil à électrodes concentriques aurait fourni une résistance effective trop petite pour permettre de négliger la polarisation.

On introduisait le phosphore par petits fragments dans

(1) *Voir* la Note I, à la fin du Mémoire.

une des branches d'un tube en U étroit (*fig.* 7) d'un diamètre intérieur de $0^{cm},50$. On faisait passer en même temps, par la seconde branche, un courant d'acide carbonique bien sec qui chassait l'air et commençait à dessécher le phosphore. Après avoir introduit une quantité de phosphore suffisante pour remplir le tube après la fusion jusque vers la base des branches verticales, on bouchait les deux branches et l'on chauffait le tube dans un bain d'huile

Fig. 7.



entouré d'un bain de sable. On amenait la température un peu au-dessus de 100° et on la maintenait stationnaire pendant un temps suffisant, en débouchant les deux branches pour laisser échapper la vapeur d'eau. En même temps, au moyen d'un tube effilé, on faisait passer alternativement des deux côtés un courant d'acide carbonique. De temps à autre, on chauffait la partie extérieure des branches du tube, de façon à empêcher toute condensation de vapeur d'eau.

Le liquide étant ainsi débarrassé d'eau, on introduisait deux électrodes formées de gros fils de platine, scellés dans deux tubes de verre très étroits AC, A'C', qu'on avait fermés

à la partie inférieure en laissant passer les extrémités des fils. Les portions extérieures des fils étaient enroulées en spirales plates (B, B′), de façon à leur faire occuper toute la section du tube en U. Les branches de ce tube étaient fermées par des bouchons que traversaient les tubes AC, A′C′.

On cherchait au moyen de cet appareil, par la méthode que nous venons de décrire, la résistance de la colonne liquide BB′, comprise entre les électrodes. On assimilait cette colonne à un cylindre dont l'axe aurait pour longueur celle de la ligne moyenne décrite par le centre de la section droite (¹). Cette résistance a varié entre 6 mégohms et 41 mégohms. Elle est assez grande pour que l'influence de la polarisation soit faible pendant la durée d'une expérience, et assez petite pour qu'on n'ait pas à tenir compte de la conductibilité de l'enveloppe de verre. Cependant les nombres relatifs à ce corps doivent être regardés comme moins approchés que les résultats concernant l'eau distillée et les autres corps étudiés par la même méthode.

Exemple numérique. — Nous empruntons un exemple de détermination d'une résistance par la troisième méthode à une série d'expériences faites sur l'azotate de soude solide le 21 décembre 1883.

Température : 177°.

Résistance du trait de graphite........	$r = 2,945 \times 10^6$ ohms,
Résistance de chaque élément de pile..	$a = 61$ ohms,
Résistance C′C″ (*fig.* 6).............	$r_2 = 50000$ ohms,
Résistance CC″......................	$r_1 = 36400$ ohms,
Nombre des éléments de la pile PP″....	$n = 2$
Nombre des éléments de la pile P′P...	$n' = 8$.

(¹) *Voir* la Note II, à la fin du Mémoire.

La résistance sera donnée par la formule (5) de la p. 264,

$$r' = \frac{n'}{n}\left[\frac{r}{r_1}(r_1 + r_2 + na) + r_2\right]$$

$$= \frac{8}{2}\left[\frac{2945}{36,4}(50 + 36,4 + 0,122) + 50\right] \times 10^3,$$

$$r' = 2,82 \times 10^7 \text{ ohms.}$$

D'autre part, les dimensions de l'électrolyte sont les suivantes :

Hauteur	$h = 1^{cm},30$		
Diamètre extérieur	$2\rho_2 = 2^{cm},60$	ρ_2...	$1^{cm},30$
Diamètre intérieur	$2\rho_1 = 1^{cm},15$	ρ_1...	$0^{cm},575$

On a donc, pour la résistance spécifique,

$$K = \frac{2 \times 3,1416 \times 1,30}{\log\text{nép}\,\frac{2,60}{1,15}} \times 2,82 \times 10^7 = 2,61 \times 10^8.$$

§ V. — Résistances spécifiques de corps solides ou liquides, supérieures à 10^{10} ohms.

QUATRIÈME MÉTHODE.

Impossibilité d'employer les méthodes précédentes. — On peut établir par un exemple numérique l'impossibilité de poursuivre l'application des méthodes précédentes jusqu'aux résistances les plus élevées. Supposons que les conducteurs reliés aux deux mercures de l'électromètre tendent à y développer une différence de potentiel de $\frac{1}{100}$ de volt, ou, en unités absolues, 10^6 C.G.S; soit

$$10000 \text{ mégohms} = 10^{19} \text{ C.G.S}$$

la résistance interposée. Le temps nécessaire pour développer entre les mercures une différence de

$$\frac{1 \text{ volt}}{10000} = 10^4 \text{ C.G.S}$$

à travers cette résistance, s'obtiendra par la formule suivante, en remarquant que la capacité de l'électromètre est sensiblement $\frac{1 \text{ microfarad}}{4} = \frac{1}{4} \times 10^{-15}$ C.G.S:

$$t = \frac{10^4 \times \frac{1}{4} \times 10^{-15} \times 10^{19}}{10^6} = 25^s.$$

Il faudra attendre au moins 25^s pour que l'inexactitude de la compensation commence à être visible par un petit déplacement du mercure. Chaque nouveau tâtonnement exigera un temps d'autant plus long que la compensation sera plus près d'être réalisée. La méthode deviendra donc incommode et peu précise, et ces inconvénients iront en croissant si la résistance devient encore plus forte.

Disposition expérimentale. — Électromètre. — Principe de la méthode. — Comme je l'ai indiqué au début de ce Travail, j'ai ramené la mesure des fortes résistances à une mesure de quantités d'électricité. La *fig.* 8 représente la disposition que j'ai adoptée. Je me suis servi dans l'application de cette méthode de l'électromètre Lippmann parce qu'il permet de faire porter la mesure sur de très faibles différences de potentiel indiquées avec une grande précision et instantanément.

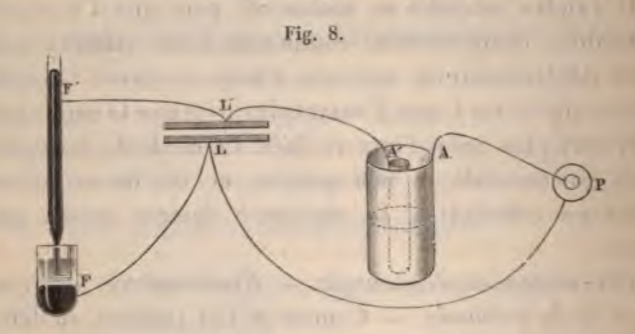
L'électrolyte était encore ramené à la forme d'un cylindre creux AA′ (¹). Le pôle positif d'une pile P était mis en communication avec l'électrode extérieure A. L'électrode intérieure A′ communiquait, d'une part, avec une des armatures L′ d'un condensateur LL′, d'autre part, avec le mercure supérieur F′ de l'électromètre. Le pôle négatif de

(¹) Quand la résistance spécifique à mesurer était d'une grandeur comparable à celle de la porcelaine, on supprimait le disque E et l'on éliminait l'influence de la portion de la masse qui occupait le fond du tube par deux expériences comparatives, comme on l'indique plus loin (p. 280) pour le verre.

la pile était relié au mercure inférieur F et à la seconde armature L du condensateur. L'électricité de la pile traversait donc l'épaisseur de l'électrolyte, pour se rendre de là dans le condensateur et l'électromètre qui se chargeaient simultanémeut.

Le mercure de l'électromètre se déplaçait vers la sortie et l'on arrêtait l'expérience quand ce déplacement avait

Fig. 8.



atteint une grandeur déterminée par un micromètre et correspondant à une différence de potentiel que l'on avait préalablement observée.

Désignons par

E la force électromotrice de la pile;
ρ_1 et ρ_2 les rayons de l'électrode intérieure et de l'électrode extérieure;
h la hauteur de l'électrolyte;
K la résistance spécifique par centimètre cube;
c la capacité du condensateur;
c' celle de l'électromètre;
e la différence de potentiel communiquée à l'électromètre.

La quantité d'électricité transmise dans le temps θ à travers le corps cylindrique est

$$\frac{2\pi h \mathrm{E}}{\mathrm{K} \log \text{nép} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \theta.$$

D'autre part, cette quantité étant égale à la charge $(c+c')e$, reçue par le condensateur et l'électromètre, on en déduit

$$K = \frac{2\pi h E}{(c+c')\, e \log \text{nép} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \theta \text{ (}^1\text{)}.$$

Capacité de l'électromètre. — Pour calculer la résistance, il faut connaître la capacité ajoutée au condensateur par l'électromètre. Cette capacité est toujours assez grande avec l'électromètre Lippmann.

On commençait par déterminer la capacité de l'électromètre après une minute de charge. Pour cela, on chargeait le condensateur seul, pendant une minute, à une différence de potentiel connue V, puis on mettait ses armatures en communication avec les deux mercures de l'électromètre pendant une autre minute. L'indication de ce dernier étant notée, on cherchait ensuite directement à quelle valeur V' du potentiel elle correspondait. La quantité d'électricité étant restée la même, on a la relation

$$cV = (c+c')V',$$

d'où l'on tire

$$c' = c\frac{V-V'}{V'}.$$

D'autres expériences ont été exécutées, en disposant en cascade le condensateur et l'électromètre. On développe pendant une minute, entre lès deux extrémités de la cascade, une différence électrique totale V_1 et l'on ob-

---

([1]) L'application de cette formule exige que la différence électrique développée entre les armatures du condensateur soit négligeable par rapport à E. Cette condition était remplie dans mes expériences. Si elle ne l'était pas, on tiendrait compte dans le calcul de cette force électromotrice contraire à E. On arrive alors à la formule

$$K = \frac{2\pi h \times \theta}{(c+c') \log \text{nép} \frac{\rho_2}{\rho_1} \log \text{nép} \frac{E}{E-e}}.$$

serve dans l'électromètre une différence plus petite V_2. Il est facile de voir que ces quantités sont liées par la relation

$$c' = c\,\frac{V_1 - V_2}{V_2}.$$

Ces deux méthodes ont donné très sensiblement le même résultat moyen $0^{mf},24$. Les écarts entre les expériences faites à des jours différents ne dépassent pas $0^{mf},01$, quand on a soin, avant chaque séance, de faire rentrer un instant le mercure de l'électromètre pour le mouiller sur une longueur déterminée.

Mais la capacité de l'électromètre augmente lentement avec le temps de charge, grâce à une dépolarisation progressive. La capacité du condensateur, moins sujette à variation, ne reste pas non plus absolument constante. Il importe d'éliminer ces causes d'erreur.

Pour étudier les variations de la capacité totale

$$c + c' = C,$$

on la charge pendant une minute à un potentiel U_1, puis on observe les positions de la colonne mercurielle de l'électromètre après 2, 3, ... minutes. On détermine les potentiels correspondants $U_2, U_3, \ldots$. Désignons par C_1, $C_2, C_3, \ldots$ les capacités totales aux mêmes instants; on a

$$C_1 U_1 = C_2 U_2 = C_3 U_3 = \ldots,$$

et, puisque C_1 vaut $1^{mf},24$, on en déduira facilement C_2, $C_3, \ldots$. Un procédé analogue a été employé pour les durées de charge inférieures à une minute. On a ainsi dressé la Table rationnelle suivante des corrections à apporter à la capacité suivant la durée de la charge. Le temps est exprimé en minutes et $\frac{\text{min}}{100}$.

TABLEAU I.

Temps.	Capacités.	Temps.	Capacités.
m	mf	m	mf
0,09	1,09	1,22	1,25
0,11	1,10	1,45	1,26
0,13	1,11	1,70	1,27
0,15	1,12	1,96	1,28
0,18	1,13	2,25	1,29
0,21	1,14	2,56	1,30
0,24	1,15	2,90	1,31
0,28	1,16	3,26	1,32
0,32	1,17	3,64	1,33
0,36	1,18	4,05	1,34
0,41	1,19	4,47	1,35
0,47	1,20	4,90	1,36
0,55	1,21	5,84	1,38
0,65	1,22	6,88	1,40
0,80	1,23	8,02	1,42
1,00	1,24	9,25	1,44

Les erreurs qui peuvent provenir de l'incertitude de ces corrections sont généralement de peu d'importance, surtout si l'on considère que les grandeurs à mesurer varient, en général, d'une quantité supérieure à $\frac{1}{20}$ de leur valeur quand la température s'élève de 1°. L'erreur commise sur la capacité reste toujours certainement très inférieure à cette fraction. On peut donc dire que la température, correspondant à chaque résistance trouvée, serait évaluée à moins de 1° près, si la déformation des réservoirs de thermomètres aux températures élevées n'entraînait pas des erreurs plus graves dans l'évaluation des températures.

Il y a toutefois lieu de noter que les résistances les plus considérables, comme celles du verre aux températures inférieures à 0°, ont été mesurées avec l'électromètre seul, sans l'assistance d'un condensateur, et à l'aide d'une ob-

servation préalable des capacités successives de l'électromètre chargé seul. Malgré cette diminution dans la capacité réceptrice, le temps de charge atteint parfois plusieurs minutes. Ces derniers résultats doivent donc être considérés comme donnant une approximation plus grossière que les autres.

Métronome. — La durée de la charge était mesurée, dans chaque expérience, par les battements d'un métronome réglé ordinairement de manière à donner 100 battements par minute.

Pile. — La pile employée était une pile de Volta, de 3 à 450 éléments. La force électromotrice d'un de ces éléments, comparée à celle d'un élément Latimer-Clark, s'est trouvée exactement égale à $1^{volt},000$.

Condensateur. — Différence électrique développée. — La différence de potentiel développée dans le condensateur et l'électromètre était en général voisine de $\frac{1}{100}$ de volt, ce qui est largement suffisant, puisque l'électromètre Lippmann est sensible à $\frac{1}{10000}$ de volt. Cette variation de potentiel était donc négligeable, par rapport à la force électromotrice de la pile. La capacité du condensateur employé était ordinairement 1^{mf}. Le condensateur et la pile étaient portés sur des supports isolants, pour éviter toute communication indirecte d'électricité à l'électromètre.

La quantité d'électricité qui communique pendant l'expérience une différence électrique voisine de $0^{volt},01$ à une capacité moyenne de $1^{mf},24$ ne peut pas donner une polarisation sensible aux lames servant d'électrodes, leur capacité de polarisation étant au moins 100 fois plus grande. Il convient même de fermer le circuit pendant quelque temps, avant d'ouvrir le pont de l'électromètre pour exécuter la mesure.

Variation du pouvoir diélectrique. — En effet, au mo-

ment où l'on établit le circuit, l'électrolyte se charge d'abord comme un condensateur. Son pouvoir diélectrique augmente ensuite progressivement sous l'influence de l'électrisation, les couches intérieures absorbant une certaine charge électrique, nécessaire pour les amener à l'état définitif qui correspond à la chute de potentiel établie contre les faces. Pendant cet état variable, plus ou moins prolongé suivant la nature du corps, mais ne dépassant jamais quelques minutes, les effets de la charge se superposent à ceux de la conductibilité. On commence les observations, quand le temps de charge de l'électromètre a pris une valeur constante. La durée de cette période d'attente est d'autant plus prolongée que l'électrolyte est plus résistant. Pour les très grandes résistances, comme celles du verre aux températures peu élevées, il convient même de laisser le circuit fermé pendant toute la durée des expériences, la polarisation ne pouvant plus alors avoir d'action sensible.

J'ai observé aussi qu'un échauffement rapide détermine un accroissement apparent de conductibilité plus grand que l'accroissement normal; de même, un abaissement de température rapide donne naissance à une résistance exagérée. Ces phénomènes sont d'autant plus accentués que les variations de température sont plus rapides. Ils disparaissent quand on maintient quelque temps la même température. Ces perturbations paraissent dues aux variations que subissent les pouvoirs diélectriques sous l'influence de la température. Pour les éviter, on a généralement conservé de préférence les observations faites pendant le refroidissement, qu'on peut toujours rendre très lent dans les conditions de l'expérience, tandis que la période d'ascension est plus rapide. On obtient ainsi des résultats parfaitement concordants.

Le 7 juillet 1882, un échantillon de verre a été porté

en vingt-sept minutes de 27° à 40°; puis, après avoir atteint le maximum de 41°, a mis deux heures deux minutes à redescendre de 40° à 27°. Dans ces conditions, on a obtenu les résultats suivants:

TABLEAU II.

Température.	Durée de la charge. — Période ascendante.	Période descendante.
31°	88	108
33	73	85
35	60	66
37	49	54
40	36	37

A mesure qu'on se rapproche du maximum de température, l'ascension devient plus lente, et les résultats, d'abord très différents de ceux de la période descendante, s'en rapprochent de plus en plus.

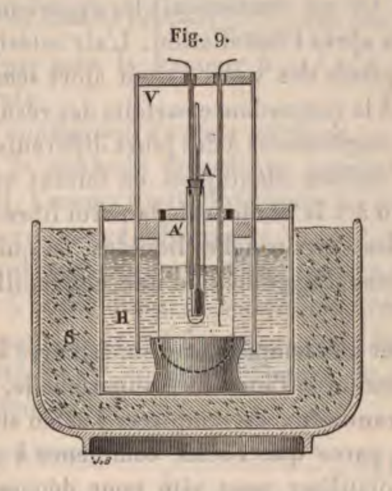
Disposition de l'électrolyte. — Corps liquides ou fusibles. — Quand on avait affaire à des corps liquides ou facilement fusibles, on employait la disposition indiquée dans le paragraphe précédent. Ces substances étaient fondues dans une éprouvette entre deux électrodes cylindriques et l'on faisait varier leur température, comme nous l'avons indiqué.

Phosphore solide. — Quand on voulait opérer sur le phosphore solide qui présente des difficultés particulières, ce corps était fondu, desséché et solidifié entre deux électrodes cylindriques de zinc, dans une éprouvette en verre bouchée et traversée par un courant d'acide carbonique pendant toute la durée de l'expérience. Les fils de platine, permettant de relier les électrodes au reste du circuit,

étaient scellés dans des tubes de verre très étroits qui traversaient le bouchon de l'éprouvette. Le phosphore était introduit par petits fragments, après l'expulsion de l'air de l'appareil, par un tube qu'on bouchait aussitôt après cette opération.

Verres et porcelaine. — Pour les corps qui doivent demeurer à l'état solide, comme le verre et la porcelaine, on faisait usage de tubes A fermés par un bout, d'épaisseur bien régulière, dont le diamètre était de 1^{cm} à 2^{cm} (*fig.* 9) (¹). Le corps dont on mesurait la résis-

Fig. 9.



tance était constitué par une portion de la paroi cylindrique du tube. Pour cela, le tube A contenait jusqu'à une hauteur de 3^{cm} à 6^{cm} un liquide conducteur; il plongeait dans une éprouvette extérieure A', contenant jusqu'à la même hauteur une seconde masse du même liquide.

(¹) On s'est assuré par des jaugeages de la régularité du diamètre intérieur. L'épaisseur du verre a été déduite de la connaissance de ce diamètre, de la longueur du tube et de son poids.

Les deux masses d'acide étaient reliées aux autres parties du circuit par des fils de platine, contenus dans des tubes capillaires en verre jusqu'au voisinage de leur extrémité. Ces fils étaient ainsi complètement isolés des parois des vases. Cet appareil, entouré du manchon de verre V, plongeait dans le bain d'huile H, entouré du bain de sable S.

Quand on opérait à des températures ne dépassant pas 60° ou 80°, le liquide conducteur était de l'acide sulfurique concentré, qui servait en même temps de matière desséchante. On ne commençait les expériences que plusieurs heures après l'installation. L'air intérieur du manchon et les parois des vases étaient alors secs, comme on le reconnaît à la concordance parfaite des résultats obtenus aux mêmes températures à des jours différents. J'ai encore obtenu des résultats identiques, en faisant varier dans le rapport de 10 à 1 la hauteur de la paroi libre du tube qui surmontait les deux couches liquides, ce qui n'aurait pu avoir lieu dans l'hypothèse d'une conductibilité superficielle.

Pour opérer aux températures supérieures à 80°, où l'on n'a plus à craindre l'humidité superficielle, j'ai reconnu qu'il était avantageux de remplacer l'acide sulfurique par du mercure, parce que l'acide commence à ces températures à se volatiliser assez vite pour déposer pendant la durée de l'expérience une couche liquide continue sur les parois supérieures au liquide. Je me suis du reste assuré de l'identité des résultats obtenus en opérant successivement avec ces deux liquides entre 40° et 80°.

Élimination de la difficulté tenant au fond du tube. — Nous avons supposé dans le calcul de la résistance que l'électrolyte traversé présentait la forme cylindrique. Il n'en est pas ainsi pour le fond des tubes de verre ou de porcelaine dont l'épaisseur ne peut être du reste supposée

uniforme. Pour éliminer cette incertitude, on opérait plusieurs fois sur le même tube aux mêmes températures, en changeant la hauteur des masses liquides conductrices.

Désignons par l et l' les hauteurs des parties cylindriques occupées par le liquide dans deux expériences différentes, et par x la hauteur d'un tube cylindrique de même rayon et de même épaisseur dont la conductibilité serait égale à celle du fond. Les quantités d'électricité transmises dans l'unité de temps à la même température sont entre elles dans le rapport $\frac{l+x}{l'+x}$. On peut donc déterminer x, et par suite la hauteur $h = l + x$ à introduire dans la formule.

Limites d'application de cette méthode. — Les limites d'emploi de la méthode précédente peuvent être fixées comme il suit. Comme limite inférieure on ne peut guère dépasser une résistance effective de 5×10^8 ohms, et par conséquent une résistance spécifique environ dix fois plus grande, soit 5×10^9 ohms. A travers cette résistance une force électromotrice de 3 volts exige, pour communiquer à une capacité de $1^{\text{mf}},09$ une différence de potentiel de $0^{\text{volt}},03$, un temps

$$t = \frac{5 \times 10^8 \times 0,03 \times 1,09 \times 10^{-6}}{3} = 5^{\text{s}},45.$$

Ce temps correspond à 9 battements du métronome. En deçà de cette limite, l'exactitude devient moindre.

Pour communiquer une différence électrique de $0^{\text{volt}},001$ à une capacité de $0^{\text{mf}},3$, représentée par l'électromètre seul, à travers une résistance effective de 10^{15} ohms, il faut faire agir une force électromotrice de 500 volts pendant un temps

$$t' = \frac{10^{15} \times 0,001 \times 0,3 \times 10^{-6}}{500} = 600^{\text{s}} = 10^{\text{m}}.$$

Telle est la limite supérieure. On ne pourrait la dépasser qu'en employant une force électromotrice plus grande; mais les difficultés de l'isolement ne permettent plus guère de compter sur de pareilles mesures. En faisant usage d'une masse cylindrique mince et longue, on peut faire correspondre cette limite à une résistance spécifique 100 fois plus grande, soit 10^{17} ohms. Je me suis toujours tenu notablement en deçà de cette limite extrême.

Exemple numérique. — Nous indiquerons comme exemple de l'application de cette méthode le calcul d'une série d'expériences exécutées sur le soufre liquide, le 15 mai 1883 (*voir* plus loin):

Force électromotrice........................	$E = 3^{\text{volts}},00$
Différence de potentiel développée au condensateur....................................	$e = 0^{\text{volt}},0083$
Hauteur du soufre liquide..................	$h = 1^{\text{cm}},80$
Diamètre de base de l'électrode extérieure....	$2\rho_2 = 4^{\text{cm}},55$
Diamètre de base de l'électrode intérieure....	$2\rho_1 = 1^{\text{cm}},60$

Appliquons la formule générale

$$K = \frac{2\pi h E}{(c+c')e \log \text{nép} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \times \theta$$

et remplaçons dans cette formule θ par $\frac{3}{5}\theta$, parce que le temps, au lieu d'être compté en secondes, est compté en battements du métronome, ou $\frac{\text{min.}}{100}$. On obtient en ohms:

$$K = \frac{2 \times 3,1416 \times 1,80 \times 3 \times 3}{0,0083 \times \log \text{nép} \frac{4,55}{1,60} \times 5} \times \frac{\theta}{c+c'} = 2347 \frac{\theta}{c+c'}.$$

L'application de ce calcul fournit les résultats suivants:

TABLEAU III.

Températures.	Temps.	Capacités.	Résistances.
115	105	1,24	$19,9 \times 10^4$
117,5	93	1,24	17,6
120	76	1,23	14,5
122,5	$66\frac{1}{4}$	1,22	12,7
125	61	1,22	11,7
127,5	53	1,21	10,3
130	$44\frac{1}{2}$	1,20	8,70
132,5	39	1,19	7,69
135	$34\frac{1}{4}$	1,18	6,81
137,5	31	1,17	6,22
140	$26\frac{1}{2}$	1,16	5,36
142,5	$24\frac{1}{4}$	1,15	4,95
145	21	1,14	4,32
147,5	$18\frac{3}{4}$	1,13	3,89
150	17	1,13	3,53

NOTE I.

SUR L'EXCENTRICITÉ DES ÉLECTRODES CYLINDRIQUES.

La formule de la page 267

$$K = \frac{2\pi h}{\log\text{nép}\,\frac{\rho_2}{\rho_1}}\, r'$$

n'est rigoureusement applicable que si les électrodes sont concentriques, ce qu'on ne saurait affirmer.

M. Blavier (1) a établi la formule qui permet de calculer la résistance spécifique, quand les deux cylindres sont excen-

(1) BLAVIER, *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 115.

triques. Il suffit dans ce cas de remplacer dans l'expression précédente la quantité

$$A = \text{log nép} \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

par

$$A' = \frac{1}{2} \text{log nép} \frac{\rho_2^2 + \rho_1^2 - d^2 + \sqrt{(\rho_2 + \rho_1 + d)(\rho_2 + \rho_1 - d)(\rho_2 - \rho_1 + d)(\rho_2 - \rho_1 - d)}}{\rho_2^2 + \rho_1^2 - d^2 - \sqrt{(\rho_2 + \rho_1 + d)(\rho_2 + \rho_1 - d)(\rho_2 - \rho_1 + d)(\rho_2 - \rho_1 - d)}}$$

d désignant la distance des centres des sections droites des deux cylindres. Appliquons ces formules aux conditions de l'expérience donnée comme exemple à la page 29.

Les rayons de base présentent les valeurs

$$\rho_2 = 1^{\text{cm}},30, \quad \rho_1 = 0^{\text{cm}},575; \quad \text{épaisseur} : \rho_2 - \rho_1 = 0^{\text{cm}},725.$$

Supposons que les centres, au lieu de coïncider, présentent l'écart de $0^{\text{cm}},1$, qui n'a certainement pas été dépassé dans les expériences. Enfin remplaçons dans les valeurs de A et de A' les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires, ce qui n'altère pas leur rapport.

Nous trouvons ainsi

$$\begin{aligned} A &= 0,44445 \\ A' &= 0,44251 \\ \hline A - A' &= 0,00194 \end{aligned}$$

On en tire

$$\frac{A - A'}{A} = \frac{1}{229}.$$

L'erreur commise atteint donc au plus $\frac{1}{229}$ de la valeur adoptée, quantité évidemment inférieure aux erreurs d'observation.

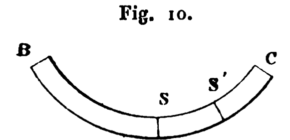
Je me suis assuré que cette cause d'erreur demeure négligeable dans toutes mes expériences.

NOTE II.

RÉSISTANCE D'UN CONDUCTEUR PRÉSENTANT LA FORME D'UN FRAGMENT DE TORE DE RÉVOLUTION.

Dans l'appareil de la *fig.* 7 (p. 268), destiné à la mesure de la résistance du phosphore liquide, la colonne liquide observée présente la forme d'une portion de tore de révolution limitée par deux sections droites. On reconnaît aisément que dans une masse de cette forme les surfaces de niveau sont représentées par des sections droites. La section S, également distante des sections B et C (*fig.* 10), qui

Fig. 10.



contiennent les électrodes, présente en tous ses points par raison de symétrie un potentiel égal à la moyenne des potentiels des deux électrodes. Un raisonnement analogue s'applique à la section S' également distante de C et de S, et ainsi de suite.

On peut du reste reconnaître facilement par le calcul qu'en supposant le potentiel constant dans une section droite quelconque on vérifie l'équation générale

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0.$$

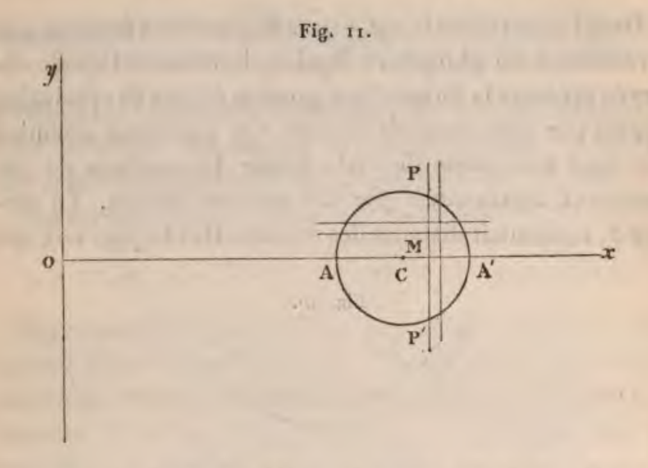
Ceci posé, soient

C (*fig.* 11) une section droite du tore ;
Oy l'axe de rotation.

Désignons par b la distance OC de l'axe au centre de la section et par a le rayon de cette section;

Cherchons à évaluer la conductibilité d'une tranche comprise entre cette section et une autre section droite infiniment voisine, dont la surface fait avec le plan de la

Fig. 11.



première un angle $d\alpha$. Prenons pour axes de coordonnées la direction Oy de l'axe de rotation et celle de la perpendiculaire Ox à cet axe, menée par le centre de la section.

Partageons la surface du cercle C en éléments infiniment petits par des parallèles aux axes, et construisons sur ces éléments de petits parallélépipèdes droits limités aux deux sections proposées et ayant pour arêtes latérales des arcs de cercle dont les centres sont sur Oy.

La conductibilité d'un de ces solides élémentaires sera

$$\frac{dx\,dy}{\mathrm{K}x\,d\alpha},$$

en désignant par K la résistance spécifique de la substance qui forme le tore.

La conductibilité de la tranche entière sera donc

$$C = \frac{1}{K d\alpha} \int\int \frac{1}{x} dx dy$$

ou, en effectuant l'intégration par rapport à y,

$$C = \left[\frac{1}{K d\alpha} \int \frac{y}{x} dx \right]_{-y_1}^{+y_1}.$$

Les limites de cette première intégration sont fournies par les valeurs $y = -y_1$ et $y = +y_1$, représentant les ordonnées des points P et P′ qui limitent une corde quelconque parallèle à Oy.

On a donc, en exprimant y_1 en fonction de x,

$$C = \frac{2}{K d\alpha} \int_{b-a}^{b+a} \frac{\sqrt{a^2 - (x-b)^2}}{x} dx.$$

Pour effectuer la seconde intégration, posons

$$t^2 = \frac{a + b - x}{a - b + x},$$

et substituons la variable t à la variable x. Il vient

$$C = \frac{16 a^2}{K d\alpha} \int_0^{+\infty} \frac{t^2}{(t^2 + 1)^2 [(b-a) t^2 + b + a]} dt.$$

On trouve, en intégrant cette fonction rationnelle,

$$C = \frac{4}{K d\alpha} \left[b \operatorname{arctang} t - \sqrt{b^2 - a^2} \operatorname{arctang} \sqrt{\frac{b-a}{b+a}}\, t - \frac{at}{t^2+1} \right]_0^{+\infty},$$

$$C = \frac{2\pi (b - \sqrt{b^2 - a^2})}{K d\alpha} = \frac{2\pi b (b - \sqrt{b^2 - a^2})}{K dl},$$

en désignant par l la longueur de la ligne moyenne décrite par le centre de la section droite entre les deux électrodes.

La résistance totale du fragment de tore sera donc

$$R = \frac{Kl}{2\pi b(b - \sqrt{b^2 - a^2})}.$$

Dans les expériences que j'ai faites sur le phosphore, on avait

$$b = 6^{cm},00, \quad a = 0^{cm},25, \quad \text{d'où} \quad b = 24a.$$

En remplaçant b par cette valeur, on obtient

$$R = \frac{Kl}{\pi a^2 \times 1,00056}.$$

L'erreur commise en assimilant la portion de tore à un cylindre dont πa^2 serait la section droite et l la hauteur est donc bien inférieure au millième de la quantité mesurée, et par suite il n'y a pas lieu d'en tenir compte [1].

---

[1] La deuxième Partie paraîtra prochainement.

DÉTERMINATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES PAR L'AMORTISSEMENT DES AIMANTS OSCILLANTS;

PAR M. J.-B. BAILLE.

La connaissance des moments magnétiques est nécessaire dans la plupart des mesures électriques; toutes les fois qu'on emploie un barreau aimanté, ce barreau agit dans les appareils par son moment magnétique, c'est-à-dire le produit de la masse magnétique concentrée en un de ses pôles par la distance des deux pôles. Or cet élément, qui entre dans presque toutes les formules du magnétisme et de l'électricité, ne peut être mesuré en valeur absolue que par la méthode de Gauss dont l'application est longue et délicate, puisqu'elle exige deux observations distinctes. Aussi, le plus souvent, se contente-t-on de prendre le rapport du moment magnétique du barreau considéré, au moment d'un autre barreau pris pour unité.

J'ai pensé que l'on pourrait trouver, dans l'ancienne observation de Gambey sur le prompt amortissement des aimants en mouvement au-dessus d'une plaque de cuivre, une méthode nouvelle pour la détermination des moments magnétiques en valeur absolue.

L'expérience fondamentale est celle-ci : un barreau aimanté est animé d'un mouvement oscillatoire à l'intérieur d'une bobine couverte de fils; ce mouvement est soumis à un amortissement différent, suivant que le circuit, formé par les fils de la bobine, est ouvert ou fermé. On évalue l'amortissement dans les deux cas, et ces quantités, ainsi que les éléments constitutifs de la bobine, forment une équation qui donne la valeur du moment magnétique du barreau oscillant.

Cette expérience avait été indiquée autrefois (1861) par

M. William Weber pour la détermination en valeur absolue de la résistance du fil de la bobine. Je l'ai déjà étudiée à ce point de vue (*Annales télégraphiques*, 1884; *Détermination de l'ohm*), et j'ai indiqué toutes les précautions et tous les soins qu'il y avait à prendre pour tirer de bons résultats de cette méthode qui, au premier abord, paraît peu précise.

Aujourd'hui je vais indiquer comment on peut conduire cette expérience fondamentale, de façon à obtenir une bonne valeur du moment magnétique de l'aimant, en valeur absolue.

I. — *Théorie.*

Lorsqu'un petit aimant oscille au centre d'un conducteur circulaire de rayon R, dont le plan fait avec l'axe magnétique de l'aimant mobile un angle ω, il détermine, dans le conducteur circulaire, un courant induit que les lois de l'induction permettent d'évaluer.

En exprimant, en effet, le travail élémentaire produit par le courant induit [1], on arrive à cette conclusion que la force électromotrice d'induction E est proportionnelle au moment magnétique du barreau M, en raison inverse de la distance, proportionnelle à la vitesse angulaire et au cosinus de l'angle ω; de sorte que, si toutes les quantités

---

[1] Travail élémentaire produit par la quantité totale q d'électricité induite :

$$Eq;$$

Double action d'un courant i, de longueur $2\pi R$ sur un pôle d'aimant m, à la distance R :

$$2 \times \frac{2\pi R im}{R^2};$$

Chemin parcouru par le pôle à la distance l de l'axe de rotation :

$$l d\omega \cos\omega;$$

On a donc

$$Eq = 2\frac{2\pi im}{R} \times l d\omega \cos\omega.$$

Or

$$q = idt \quad \text{et} \quad 2ml = M.$$

sont mesurées en valeur absolue, dans un système quelconque, par exemple le système C. G. S., on a l'équation

$$E = \frac{2\pi M}{R} \cos\omega \frac{d\omega}{dt}.$$

D'un autre côté, si un courant i quelconque traversait le conducteur, il exercerait sur l'aimant central une action, que les lois d'Ampère sur les phénomènes électromagnétiques permettent d'évaluer, et le moment de cette action serait exprimé par

$$\frac{2\pi M}{R} i \cos\omega.$$

Le courant, au lieu d'être quelconque, est un courant induit déterminé par le mouvement de l'aimant, l'action précédente devient une réaction, le moment est celui d'une résistance, mais son expression reste la même.

D'ailleurs, le moment de cette résistance, fonction de la vitesse, peut se représenter par $n\frac{d\omega}{dt}$, n étant le moment de la résistance pour une vitesse égale à l'unité; on a alors la nouvelle équation

$$n\frac{d\omega}{dt} = \frac{2\pi M}{R} i \cos\omega.$$

En identifiant la valeur de $\frac{d\omega}{dt}$ tirée des deux équations précédentes, on obtient

$$\frac{4\pi^2}{R} M^2 \cos^2\omega = n\frac{E}{i}.$$

Or, les lois de Ohm s'appliquant aux courants induits comme aux courants ordinaires, le rapport de la force électromotrice d'induction E à l'intensité du courant produit i est la résistance du circuit traversé : soit W cette

résistance mesurée en unités C.G.S. On a l'équation

$$\frac{4\pi^2}{R^2} M^2 \cos^2\omega = nW,$$

d'où l'on tire la valeur de M, en fonction de quantités facilement accessibles à des mesures directes.

Le facteur $\cos^2\omega$ peut être remplacé par l'unité. En effet, l'aimant oscillant et le plan du conducteur circulaire étant placés dans le méridien magnétique, les oscillations exécutées par l'aimant autour de sa position d'équilibre n'ont jamais une grande amplitude ; ω reste donc très voisin de zéro et $\cos^2\omega$ peut être remplacé par l'unité sans erreur sensible.

La théorie précédente ne s'applique qu'à un conducteur circulaire d'un seul fil. Mais, pour avoir des actions plus grandes, il est nécessaire de remplacer le cercle unique par une bobine à plusieurs fils ; $\frac{2\pi}{R}$ représente alors le coefficient de sensibilité de la bobine. Sa détermination présente quelques difficultés, qui ne sont pas insolubles. Je puis supposer ce coefficient connu : soit $\frac{1}{G}$ sa valeur, G étant exprimé en centimètres.

Il se présente ici une difficulté théorique, qu'il est important de mettre en évidence. A mesure que le nombre des fils sur la bobine augmente, les phénomènes secondaires de l'induction prennent une importance de plus en plus grande. Le courant induit, produit par l'oscillation de l'aimant, détermine un extracourant, lequel réagit aussi sur le mobile pour augmenter ou diminuer l'amortissement. Le moment de la résistance que l'on observe est donc occasionné par la somme : 1° du courant induit, qui seul rentre dans les formules ; 2° du courant que le précédent induit dans son propre circuit, c'est-à-dire du courant dû à la *self-induction*.

En traitant la question analytiquement, Clerk Maxwell a démontré que l'influence de la *self-induction,* toujours assez faible, pouvait être représentée par une correction diminuant la résistance de la bobine, de sorte que la résistance W devenait $W - 2L\alpha$. Pour mesurer cette correction, il faut d'abord évaluer, par les procédés ordinaires, le coefficient L de *self-induction* de la bobine. Cette quantité dépend du nombre de tours et de la forme de la bobine, et il est utile de diminuer ce coefficient le plus possible. Il faut ensuite faire le produit de L par α, qui est le décrément logarithmique de l'amortissement, quantité que j'étudierai plus tard. Ce nombre α (qui, pour l'homogénéité, est l'inverse d'un temps) est toujours très petit, et il décroît de plus en plus lorsque la durée T de l'oscillation augmente.

Donc le moyen le plus simple pour rendre cette correction $2L\alpha$ insensible, c'est de prendre d'abord une bobine ayant un petit nombre de tours de fils, puis un aimant dont le temps d'oscillation soit assez long. Dans le cours de ce travail, la correction $2L\alpha$ de la *self-induction* était constamment négligeable, à la fois à cause des deux motifs précédents; et je n'en ai pas tenu compte. Mais si, dans d'autres appareils, il n'en était pas ainsi, la correction serait facile à faire sur la résistance W, qui doit être diminuée d'une quantité variable pour chaque observation.

La formule qui donne le moment magnétique du barreau oscillant est donc

$$M^2 = G^2 n W.$$

W représente la résistance évaluée en unités C.G.S. de la bobine, au centre de laquelle oscille l'aimant. Cette résistance s'obtient facilement par les procédés ordinaires, par exemple avec un pont de Wheatstone et des bobines étalonnées. Il faut cependant prendre garde que la résistance d'un fil varie très rapidement avec la température.

Il est donc nécessaire de ramener la résistance de la bobine à ce qu'elle est à la température θ de l'observation, c'est-à-dire de prendre

$$W_\theta = W_0(1 + \varepsilon\theta),$$

en appelant ε le coefficient de variation spécifique de la résistance du fil avec la température.

Lorsqu'on agit à la température ordinaire, la température du fil s'obtient facilement par le thermomètre, et les seules précautions à prendre doivent avoir pour but de rendre la température bien uniforme dans tout l'appareil et bien constante pendant la durée de l'observation. Ces précautions sont, du reste, indispensables pour obtenir un mouvement oscillatoire bien régulier, et par suite une bonne valeur du coefficient n.

II. — *Détermination de* G.

Le coefficient $\frac{1}{G}$ est la constante galvanométrique de la bobine; G représente le rayon du cercle moyen qui aurait sur l'aiguille suspendue au centre exactement le même effet que la bobine réelle : ce coefficient est loin d'être uniquement géométrique.

Quand la boussole est bien construite, avec un très petit nombre de tours de fils, et bien circulaire, on peut calculer G *a priori* et l'on a un galvanomètre absolu.

Mais, le plus souvent, les bobines dont on se sert, soit à cause de leur grandeur, soit à cause de leur forme, ne permettent pas de calculer G *a priori* et l'on est obligé de comparer la bobine à un galvanomètre absolu. Cette comparaison se fait en lançant un même courant constant dans le galvanomètre et dans la bobine et en prenant le rapport des déviations produites.

Malheureusement, il arrive que le rapport de ces déviations est très rarement constant. La déclinaison varie

en effet, et ces variations sont complètement indépendantes dans les deux appareils à comparer. Le rapport que l'on cherche est donc formé de deux termes irrégulièrement variables avec le temps.

Il faut remarquer, en outre, que les bobines traversées par un courant sont, par cela même, équivalentes à un aimant placé dans l'équateur. Lorsque le plan du méridien se déplace, le plan de l'équateur se déplace de la même quantité, et ces variations se font sentir sur l'aiguille aimantée elle-même ; elles s'ajoutent aux variations propres de l'aiguille ou s'en retranchent, le signe dépendant du sens du courant.

Les variations de la déclinaison, observées sur l'aiguille aimantée d'une boussole, sont donc absolument perturbées, lorsque la boussole est traversée par un courant. Elles sont beaucoup plus fortes ou beaucoup plus faibles qu'elles ne le seraient si l'aiguille était libre. L'observation vérifie complètement ce fait.

Le rapport des déviations produites par un même courant dans deux appareils ne peut être constant que par accident, et, quelles que soient les précautions mécaniques que l'on puisse prendre, on ne peut éviter que cet effet ne se produise [1].

---

[1] Cette variation particulière de la déclinaison a pour effet constant de rendre $\frac{1}{G}$ trop fort. Soient, en effet, y le méridien magnétique et x l'équateur (*fig.* 1).

Supposons que la déclinaison ait pour effet, en ce moment, de déplacer le méridien vers les x positifs. Dans ce cas, la rotation de l'équateur s'ajoutera à celle du méridien quand le sens du courant sera tel que le pôle N soit sur les x positifs. Si la déviation était instantanée, on lirait la double déviation vraie $A + B$. Mais, comme les lectures exigent un certain temps, la déclinaison a varié; pour en tenir compte, en supposant que la variation ait été régulière avec le temps, on fait trois lectures et l'on prend la moyenne $\frac{A + A'}{2} + B$ comme double déviation.

Or, lorsqu'on regarde B, les deux rotations s'ajoutent, et l'on ne lit pas

J'ai exposé ailleurs [*Détermination de l'ohm* (*Annales télégraphiques*)] toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir une bonne valeur de $\frac{1}{G}$, et qui sont restées infructueuses. Je conclus en disant que cet élément est un des plus difficiles à déterminer avec précision, et qu'il faut, pour le faire, rendre les variations de la déclinaison infiniment petites par rapport aux valeurs D et d.

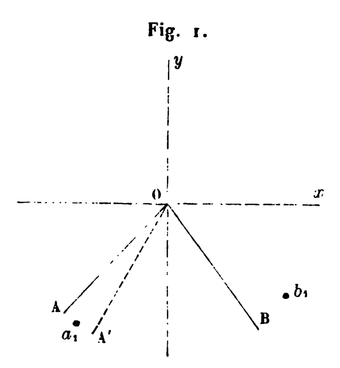
Car, dans toutes ces recherches, on s'attache surtout à obtenir une très grande sensibilité. Pour lire les déviations

---

l'angle correspondant à l'époque du début; mais on lit b_1, et, lorsqu'on regarde A', les deux rotations se retranchent et on lit, non pas A', mais a_1 plus près de A. La double déviation est prise : $\frac{A + a_1}{2} + b_1$, plus forte que la déviation vraie.

Mais le coefficient $\frac{1}{G}$ est proportionnel au rapport $\frac{D}{d}$ de la déviation de la bobine à celle du galvanomètre absolu. La déviation de la bobine est

Fig. 1.



toujours plus grande que celle du galvanomètre. Le rapport $\frac{D}{d}$ est donc plus grand que l'unité, et, lorsque les deux termes sont augmentés d'une quantité à peu près égale, le rapport augmente, ainsi que $\frac{1}{G}$.

On trouverait peut-être dans cette remarque l'explication de ce fait que les déterminations de l'ohm, par la méthode d'amortissement, sont généralement trop faibles : car la longueur de la colonne de mercure représentant l'ohm est inverse de W.

et surtout pour mesurer l'amortissement du mouvement, il faut des appareils très sensibles et dans lesquels on puisse lire très nettement au moins les dixièmes de millimètre.

Cette grande sensibilité, nécessaire pour les autres recherches, est un grand inconvénient quand il s'agit de mesurer la constante galvanométrique $\frac{1}{G}$. Elle oblige de ne se servir que de très petits angles, qui sont de l'ordre de grandeur de la variation de déclinaison.

Pour avoir une bonne valeur de G, il faut donc franchement ne pas user de la grande sensibilité de l'appareil, et mesurer les angles D et d, comme on mesure les angles ordinaires, avec des goniomètres placés dans les appareils.

Cette méthode exige des dispositions spéciales, qu'il faut prévoir dès la construction des appareils, mais qui ne sont pas difficiles à prendre.

Un petit goniomètre donnant les minutes est placé dans chacun des appareils, et centré avec soin sur le prolongement du fil qui supporte l'aimant. A l'aimant est fixé un miroir qui réfléchit la fente d'un collimateur dans la lunette portée par l'alidade. On se sert du courant d'un ou de deux couples Daniell déjà anciens. Il faut avoir soin de préserver le fil et l'aimant des agitations de l'air et des changements de température, d'autant plus à craindre que l'observateur se tient très près de l'appareil.

De plus, comme l'aimant suspendu est animé d'un mouvement d'oscillation, l'observateur doit être muni d'un courant auxiliaire pour amortir les amplitudes et arrêter tout à fait l'aimant, ou du moins maintenir l'image réfléchie dans le champ de la lunette; alors il est facile de mettre le réticule au milieu même de l'amplitude.

Avec ces précautions, on peut mesurer des angles de 40° à 50°, ce qui indique des déviations de 20° à 25°, sur lesquelles la variation de déclinaison ne se fait nullement sentir, surtout en ayant soin d'opérer rapidement.

Cette méthode a de plus l'avantage de donner le coefficient $\frac{1}{G}$ avec les aimants mêmes dont on se sert pour les autres recherches, le courant déviant pouvant toujours être réglé, soit par des piles, soit par des résistances auxiliaires.

III. — *Détermination de n.*

Le coefficient n dépend de l'amortissement du mouvement : on l'obtient par l'observation des oscillations de l'aimant.

En effet, le mouvement d'un aimant, orienté dans le méridien magnétique, est soumis aux lois ordinaires des mouvements oscillatoires, représentées par l'équation

$$\mu \frac{d^2\omega}{dt^2} + N \frac{d\omega}{dt} + K\omega = 0,$$

dans laquelle

μ désigne le moment d'inertie de l'aimant et de tout l'équipage mobile, entraîné avec l'aimant;
ω l'angle, toujours très petit, que la ligne des pôles fait avec l'origine des angles au temps t ;
K la somme des moments des forces qui déterminent le mouvement.

Dans les expériences suivantes, K est la somme du moment du couple terrestre agissant sur l'aimant, $H \times M$, et du moment du couple de torsion du fil, C, de sorte que $K = HM + C$.

N est le nombre par lequel il faut, à chaque instant,

multiplier la vitesse du mobile pour avoir le moment de la résistance au mouvement, quelle que soit du reste cette résistance.

En résolvant l'équation précédente, on tire les relations connues

$$\omega = A e^{-\alpha(t-t_0)} \sin 2\pi \frac{t - t_0}{T},$$

en posant

$$\frac{\pi}{T} = \sqrt{\frac{K}{\mu} - \alpha^2} \quad \text{et} \quad N = 2\mu\alpha.$$

A est l'angle que l'axe du barreau fait au temps t_0 avec l'origine des angles.

L'observation directe du mouvement donne T et α. La durée T s'obtient en notant les époques des passages de l'index à une des divisions prise vers le milieu de l'amplitude; connaissant T, on calcule la somme des moments K, en négligeant ordinairement α^2, toujours très petit.

Le nombre α s'appelle quelquefois le *décrément logarithmique*. On l'obtient en remarquant que les élongations sont données par les valeurs que prend ω aux époques $t - t_0 = nT$; les amplitudes sont les différences de deux élongations successives. Les élongations et par suite les amplitudes successives du mouvement forment une progression géométrique dont la raison est $y = e^{-\alpha T}$.

Il suffit donc d'observer trois élongations successives, de prendre le rapport des deux différences, pour avoir le nombre y, d'où l'on tire α et $N = 2\mu\alpha$.

Dans les applications que je vais rapporter et les études que j'ai faites de cette question, j'ai trouvé plus court pour les calculs de prendre le rapport $\frac{1}{y} = e^{\alpha T} = z$, de sorte que, au lieu d'avoir une progression géométrique décroissante, je considère la progression inverse, ce qui donne pour z un nombre plus grand que l'unité.

Ce qui précède s'applique à un mouvement oscillatoire quelconque, de sorte qu'on peut toujours obtenir facilement N, somme des moments des quantités de mouvement qui ont été amorties. Dans le mouvement d'un aimant au centre d'une bobine, ce nombre N est la somme de deux termes qu'il ne faut pas confondre, l'un n' dû aux résistances de l'air, du fil, etc.; l'autre n, dû seulement aux réactions électriques de la bobine fermée sur l'aimant. Ce dernier terme seul nous intéresse, l'autre doit être éliminé.

Or, parmi les différentes causes qui amortissent un mouvement oscillatoire quelconque, les unes dépendent de l'air et des circonstances atmosphériques, pression, température, hygrométrie, etc.; les autres dépendent du fil lui-même, suivant qu'il est écroui ou recuit, suivant qu'il est pincé fortement entre ses supports, ou seulement appuyé contre un point d'arrêt, etc. Toutes ces causes sont à peu près constantes pendant une expérience qui dure au plus une demi-heure, surtout lorsqu'on a soin de ne pas toucher au mobile suspendu et de ne pas agiter l'air de la cage où se fait le mouvement. Elles sont les mêmes, que la bobine soit ouverte ou fermée; on connaîtra donc ce nombre n' en prenant l'amortissement du mouvement, la bobine ouverte.

Le nombre N s'obtient en prenant l'amortissement total du mouvement dans la bobine fermée. Cet amortissement est occasionné d'abord par les causes précédentes, puis par la réaction que les courants induits dans la bobine déterminent sur l'aimant mobile. Cette réaction est précisément celle qui entre dans les formules posées précédemment, de sorte que l'on obtient très facilement

$$n = N - n'.$$

IV. — *Étude du décrément logarithmique.*

Pour mesurer le moment magnétique oscillant, il n'y a, d'après la formule, à mesurer que n; les autres termes W, résistance de la bobine, G, constante galvanométrique de cette bobine, sont des constantes de l'appareil, déterminées une fois pour toutes. On doit donc disposer l'appareil uniquement pour mesurer n, à part les restrictions nécessaires à l'observation de G.

Or le nombre n, caractérisant l'amortissement du mouvement, est mesuré par le produit $2\mu\alpha$, le double produit du moment d'inertie de l'équipage mobile, par le décrément logarithmique.

Le moment d'inertie est un élément géométrique : on l'obtient très facilement, soit par le calcul, soit par un petit nombre d'observations bien conduites. Je n'ai rien à ajouter ici à ce que j'en ai dit dans un autre travail (*Annales télégraphiques*, 1884).

Le décrément logarithmique, bien que ce soit une des quantités physiques les plus faciles à obtenir, exige cependant certaines précautions très simples, sans lesquelles on n'obtient rien de satisfaisant. Les nombres mêmes que l'on déduit des observations peu rigoureuses sont tels qu'ils ne peuvent pas servir de base à une discussion et conduire à des nombres plus exacts. Le décrément logarithmique déduit de l'observation est ou bien très exact, à l'approximation que comporte l'appareil, ou bien absolument à rejeter, sans qu'on puisse en tirer aucun parti.

Et l'on comprend qu'il doive en être ainsi, quand on se rend compte des causes qui influent sur la mesure de α. Le nombre n, qui entre dans la formule du moment magnétique, ne pouvant s'obtenir que par différence, je vais d'abord étudier l'amortissement à circuit ouvert,

$$n' = 2\mu\alpha',$$

qui est le plus difficile à obtenir bon, parce qu'il est le plus faible.

L'amortissement d'un mouvement oscillatoire quelconque est dû à la résistance de l'air et à la roideur du fil de suspension. Un bon fil métallique ([1]), d'argent ou de laiton, bien recuit, tendu depuis plusieurs jours, dont la longueur est bien fixée par des pinces, est très bon ; il donne un couple de torsion bien constant pour une même température ; il revient toujours à la même position d'équilibre. La seule précaution à prendre, c'est d'assurer à l'attache supérieure du fil un support bien stable, ne recevant aucune vibration extérieure.

La résistance que l'air oppose au mouvement dépend de la forme du mobile, de la température, de la pression et de l'hygrométrie au moment de l'observation. Pour que toutes ces conditions ambiantes restent constantes, il faut que le mouvement s'effectue dans une caisse étroite, bien fermée et protégée contre les changements de température. L'agitation de l'air, même la moins perceptible, suffit pour perturber complètement le mouvement.

L'observation elle-même donne, avant tout calcul, un moyen très simple de s'assurer si l'amortissement est régulier ou non. Cet amortissement se traduit, en effet, par une diminution d'amplitude. Or, lorsqu'on lit les élongations successives, on s'aperçoit que les élongations, situées d'un même côté, diffèrent les unes des autres par une petite quantité qu'il est très facile d'obtenir immédiatement. Cette petite quantité, qui est la différence de deux amplitudes successives, doit être, sinon constante, du moins régulière, décroître peu à peu et être égale des deux côtés.

Or une perturbation quelconque, qu'elle vienne de l'air

([1]) Les fils de cocon dont on se sert quelquefois ne m'ont jamais donné de bons résultats. Je les rejette absolument.

ou du fil, présente toujours le même effet qu'un choc; et, par conséquent, elle se traduit par une augmentation ou une diminution de vitesse. Dans les deux cas, l'amplitude pendant laquelle le choc s'est produit est mauvaise et les suivantes le sont souvent aussi. Dans cette partie de l'observation, les amplitudes ne forment plus une progression géométrique régulière, et le rapport de deux amplitudes successives n'a aucun sens.

Il faut donc s'arranger pour conserver un air calme à l'intérieur de la caisse. Mais on diminue encore l'effet des chocs des molécules d'air contre le levier oscillant, en augmentant le moment d'inertie de ce levier, ce qui augmente la quantité de mouvement du corps choqué. Aussi ne faut-il pas craindre d'employer des moments d'inertie assez grands et, par suite, des fils de suspension assez résistants.

On aura ainsi, non seulement un amortissement plus régulier et plus sûr, mais une durée d'oscillation mieux déterminée et plus constante. Les chocs, dont je viens de parler, sont en effet des perturbations pour tous les éléments de mouvement, pour la durée d'une oscillation, comme pour l'amortissement.

Lorsque le corps mobile est un aimant, à toutes les perturbations mécaniques que je viens d'indiquer il faut ajouter les perturbations magnétiques, qu'il est plus difficile d'éviter. Ces perturbations se traduisent encore par une augmentation ou une diminution de vitesse du corps mobile. Elles sont de deux sortes, les unes accidentelles, comme le déplacement d'objets en fer dans le voisinage de l'appareil, ou encore les grandes perturbations magnétiques du globe; les autres permanentes, comme les variations de la déclinaison. Les premières, on ne peut pas les prévoir, et, quand elles se sont produites au moment de l'observation, celle-ci est à rejeter complètement. Mais on doit compter avec les variations de la déclinaison et bien connaître leurs effets sur le mouvement étudié.

Les variations de la déclinaison, lorsqu'on a soin d'agir rapidement et de se contenter d'un petit nombre d'observations, n'ont pour effet que de déplacer la position d'équilibre de l'aimant; elles rendent donc l'amortissement dissemblable de part et d'autre du méridien ([1]). Il faut donc, pour pouvoir les négliger, prendre un nombre pair de rapports d'amplitudes. On a affaire ici, en somme, à deux progressions géométriques différentes; il faudrait prendre les rapports de deux en deux, obtenir deux valeurs différentes de z, et extraire la racine carrée de la moyenne. Mais j'ai reconnu plusieurs fois que ce procédé de calcul, bien qu'il soit plus rationnel, est plus long et donne exactement le même résultat que le calcul ordinaire, qui consiste à prendre le rapport des amplitudes successives et la moyenne de tous les quotients, obtenus en nombre pair.

De même, il n'est pas nécessaire de faire un grand nombre d'observations pour avoir une bonne valeur de n'. Si la progression était bien régulière, sans perturbations, si les lectures d'élongations étaient faites avec soin, à l'approximation que comporte l'appareil, un seul quotient serait suffisant pour donner la raison de la progression. Avec les aimants, il faut prendre deux quotients ou plutôt quatre, afin que les erreurs de lecture puissent se compenser. Mais un plus grand nombre d'observations est inutile. Il faut avant tout agir vite, afin d'éviter les perturbations et de pouvoir considérer la déclinaison comme

---

([1]) On peut observer ici un effet perturbateur analogue à celui qui a été décrit plus haut. La bobine formée sous l'induction de l'aimant mobile est traversée par un courant qui change de signe avec l'amplitude. Par suite, les variations de la déclinaison seront bien plus fortes d'un côté que de l'autre, et la dissymétrie de l'amortissement sera augmentée. Cet effet, très sensible lorsque l'amortissement est considérable, se traduit par ce fait que les quotients forts alternent très régulièrement avec les quotients faibles; cette alternance suit les variations de la déclinaison et change de signe avec elle.

régulière. Si l'on prolonge l'observation, on sera certainement atteint par les perturbations.

La raison z de la progression formée par les amplitudes s'obtient facilement à $\frac{1}{10000}$ près. Il suffit de lire sur une échelle les millimètres et d'apprécier, avec un grossissement modéré, les dixièmes de millimètre. Malheureusement, le décrément logarithmique α n'est proportionnel qu'au logarithme de z, et la grande approximation de ce rapport ne fait, en somme, qu'une approximation assez faible sur n. Dans mes observations, $\frac{1}{10000}$ sur z faisait environ un centième sur α. Mais, comme le moment magnétique cherché est proportionnel à la racine carrée de α, on voit que l'on peut obtenir encore une bonne approximation, laquelle, dans les exemples suivants, est d'environ $\frac{1}{200}$.

Il reste peu de chose à dire sur la détermination de N, amortissement à bobine fermée. Comme c'est un nombre toujours plus fort que n', l'approximation paraît plus grande; mais, en réalité, elle est toujours du même ordre.

J'ai démontré (*Détermination de l'ohm*) que le nombre

$$n = \mathrm{N} - n'$$

est constant pour un aimant, et, dans les mêmes conditions, quel que soit le moment d'inertie du système mobile et, par suite, quelle que soit la durée de l'oscillation. On peut donc augmenter cette durée, autant pour diminuer l'erreur de la *self-induction* que pour avoir de bonnes oscillations bien régulières, comme elles le sont, à précautions suffisantes, avec un grand moment d'inertie.

V. — *Disposition de l'appareil.*

Les considérations précédentes peuvent être réalisées de plusieurs façons. Voici le dispositif particulier qui m'a paru propre aux recherches que je poursuivais.

L'aimant oscillait au centre d'une bobine rectangulaire. Celle-ci était formée d'un fil de cuivre épais (2^{mm} de diamètre), enroulé autour d'un cadre de bois, long de $0^m,50$, pour pouvoir recevoir des aimants de diverses longueurs, étroit et haut de $0^m,20$ pour que les fils actifs soient aussi rapprochés que possible de l'aimant oscillant. Le fil faisait 486 tours autour du cadre. J'ai reconnu que cette bobine avait un coefficient de *self-induction* complètement négligeable, à l'approximation à laquelle je me tenais.

La résistance de cette bobine ramenée à $0°$ a été trouvée 2,3067 évaluée en unités mercurielles. Pour réduire cette résistance, de la température de l'observation à celle de la glace fondante, je me suis servi du coefficient de réduction du cuivre pur (0,0038 par $1°$), le fil que j'employais étant du cuivre le plus pur que fournisse le commerce. En considérant que l'ohm théorique est très voisin de 106,25 (nombre qui résulte de l'ensemble des observations qui paraissent les meilleures), on obtient comme résistance de la bobine 2,1681 à $0°$, en ohms théoriques.

Le coefficient de sensibilité de cette bobine a été pris par la méthode du goniomètre. Je l'avais trouvé d'abord égal à 306,25 ; mais, la bobine ayant été remaniée (le tube central donnant passage au support de l'aimant a été remplacé par un autre plus large, ce qui a occasionné l'écartement des spires, la bobine a été serrée sur un support, etc.), le coefficient a été repris après ces actions mécaniques, que je croyais indifférentes, et il a été trouvé $313,6 = \frac{1}{G}$, nombre sensiblement éloigné du premier. Je répéterai ici ce que j'ai dit ailleurs, que, la bobine n'ayant pas été construite pour recevoir un goniomètre, la détermination de ce coefficient a été assez pénible, et par suite moins précise que je ne l'aurais désiré. Néanmoins ce nombre me paraît exact à l'approximation conservée.

Ce coefficient n'a été déterminé qu'avec de petits aimants auxiliaires. Mais l'ensemble des résultats qui suivent m'a fait reconnaître que ce nombre restait constant pour des aimants plus longs, jusqu'à $0^m,10$ environ. Au delà, le coefficient diminue notablement.

Il résulte de ce qui précède que le produit W_0G^2, caractéristique de la bobine employée et constant pour les aimants assez courts, est égal à $10^4 \times 4,7520$.

L'aimant oscillant, placé au centre de la bobine, était attaché, par une tige traversant les couches du fil, à un étrier composé d'une tige d'inertie triangulaire et d'un miroir.

Le tout était réuni par une pince à un fil de torsion long d'environ $0^m,60$. La tige d'inertie portait des poids connus, à des distances déterminées pour l'évaluation des moments d'inertie. Le miroir réfléchissait les divisions d'une échelle de verre éclairée par transparence, et placée à 6^m environ de l'appareil. Les rayons étaient reçus par une lunette grossissant environ soixante-dix fois et dans laquelle on lisait par estime le dixième de millimètre.

L'aimant étant placé dans la bobine sur un étrier dont le moment d'inertie avait été déterminé au préalable, on enferme la bobine et le fil dans une cage entourée soigneusement de laines et autres couvertures; puis, au bout de quelque temps de repos, au moins une heure et demie, pour laisser l'air intérieur se calmer et se mettre en équilibre, on commence l'observation.

On imprime d'abord un mouvement assez ample à l'aimant, au moyen d'un courant auxiliaire. On perd les premières oscillations; et, dès que le mouvement est régularisé, on commence la mesure de la durée d'une oscillation. On note les heures de passage au fil du réticule d'un index placé vers la position d'équilibre, pendant quelques oscillations; puis, quand on est assuré que le mouvement

est bien régulier, on laisse les amplitudes diminuer graduellement. A la fin de l'observation on notera l'heure du dernier passage, et l'on aura la valeur de T.

Mais, dans l'intervalle, on peut mesurer l'amortissement du mouvement. Pour cela, dès que l'amplitude est devenue convenable, c'est-à-dire quand elle embrasse un espace de $0^m,50$ à $0^m,60$ de l'échelle, je prends six élongations successives pour avoir quatre rapports d'amplitude, d'abord à circuit ouvert, puis à circuit fermé. Ces observations auraient été suffisantes, si j'avais pu être assuré qu'aucune perturbation ne s'était produite. Mais, comme je ne pouvais pas le savoir, je laissais écouler un certain nombre d'oscillations; puis, sur les amplitudes diminuées, je recommençais exactement la même série de lectures pour l'amortissement.

Si les deux séries donnaient des résultats concordants, il n'y avait pas eu de perturbation pendant l'observation, et je prenais la moyenne des résultats.

Si les deux séries ne concordaient pas, l'observation était rejetée, à moins qu'on ne trouvât dans la discussion de l'observation elle-même le moyen de reconnaître et d'éliminer la perturbation, ce qui était très rare, et ne s'est produit qu'une ou deux fois.

Voici comme exemple une observation quelconque et complète, présentant la marche ordinaire.

1er octobre 1884, 11h du matin. Aimant A. $\mu = 12559,3$, $T = 16,545$. $\theta = 15°,5$.

Circuit ouvert.			*Circuit fermé.*		
	57,09			56,37	
0,24	17	1,00300	1,73	1,74	1,03289
15	56,92	265	1,64	54,63	3199
0,39	14	248	3,37	1,59	3201
12	56,78	213	1,54	53,04	3202
0,51			4,91		
		1,00257			1,03222

	45,48			48,80	
11,59	11	1,00326	8,99	1,27	1,03295
4	45,37	119	1,18	47,53	3158
11,63	11	327	10,17	1,15	3178
4	45,26	209	1,11	46,38	3162
11,70			11,28		
		1,00245			1,03198

$z = 1,00251$, $z = 1,03205$,

$n' = 3,8038$. $N = 47,8950$,

$$n = 44,0892.$$

$A^2 = 10^4 \times 4,7520 \times h \times (1 + 0,0038 \times 15°,5)$. $HA + C = 452,817$

$A = 1489,5$, $C = 166,372$

$H = 0,19230$.

$HA = 286,445$

Comme remarque finale, j'ajouterai qu'il faut avoir soin, en fermant le circuit, de ne pas ébranler l'appareil. J'avais prolongé les fils jusqu'à un commutateur à mercure, placé près de la lunette, et c'est là que je fermais le circuit sans aucune secousse.

VI. — *Intensité magnétique terrestre.*

La composante horizontale du magnétisme terrestre se détermine en même temps que le moment magnétique de l'aimant oscillant. De la connaissance du moment d'inertie et de la durée d'une oscillation, on tire la somme des couples qui produisent le mouvement $HM + C$. Or le nombre C, couple de torsion du fil, peut toujours être déterminé soit par l'oscillation d'un barreau de cuivre, soit par une étude préalable de la torsion du fil à différentes températures. On connaît donc le couple directeur HM, et par suite H, puisque M a été donné par l'amortissement.

Dans la méthode de Gauss, pour obtenir la composante horizontale terrestre, il faut employer deux aimants et faire deux observations différentes; mais ces deux observations sont toujours séparées par un intervalle de temps plus ou moins long, au moins une heure, si l'on veut avoir des oscillations bien régulières, et pendant ce temps l'intensité terrestre a pu varier. On n'obtient donc en somme qu'une valeur moyenne, suffisamment bonne, quand il n'y a pas eu de trop grandes variations, mais ne s'appliquant à aucune des époques des deux observations.

La méthode que je propose n'exige qu'un seul aimant, et une seule observation, dont la durée n'est limitée que par le degré de précision avec lequel on veut avoir T. Chacune des observations rapportées plus bas a duré vingt à trente minutes, car je m'attachais à avoir une

valeur très approchée de T, mais cette durée peut encore être amoindrie. On peut donc admettre que la méthode de l'amortissement donne l'intensité magnétique terrestre à un moment précis.

Elle exige, il est vrai, la détermination de deux constantes de la bobine (résistance et constante galvanométrique), dont l'une est très délicate à obtenir; mais ces coefficients restent constants, tant qu'on ne modifie pas la bobine ou la longueur de l'aimant oscillant; et on peut les mesurer à son aise, avant toute observation, en y mettant tout le soin voulu.

En résumé, on peut déterminer l'intensité magnétique terrestre, en faisant osciller un barreau aimanté, qui peut être toujours le même, dans une bobine dont les éléments électriques sont connus. On mesure la durée d'une oscillation du barreau, ainsi que l'amortissement du mouvement à circuit ouvert ou à circuit fermé, à une température déterminée. Le calcul indiqué précédemment donne tous les moyens de réduire cette observation et d'en tirer la composante horizontale terrestre.

VII. — *Résultats.*

Dans les Tableaux qui suivent, sont résumées les observations faites avec l'appareil décrit plus haut.

J'ai d'abord appliqué en même temps la méthode de l'amortissement et la méthode de Gauss, afin de pouvoir contrôler les résultats. Les aimants employés étaient des prismes rectangulaires dont le moment d'inertie était facile à calculer ; ils étaient disposés par paire : l'un était suspendu et oscillant ; l'autre, d'abord éloigné, était ensuite approché à 1^m, de part et d'autre, dans l'équateur passant par le fil de suspension. Comme on le verra, les opérations des deux méthodes sont très concordantes.

Dans ces Tableaux, la première colonne indique la date

de l'observation; la deuxième, le nom de l'aimant suspendu; et les autres colonnes donnent les quantités que représentent les notations employées dans le courant du travail.

I. — *Méthode de Gauss.*

		θ.	HM.	H : M.	M.	H.	
Sept. 20......	A	20°,3	285,509	0,00013160	A = 1474,4	0,19364	0,193[illegible]
	B	21,6	262,033	14300	B = 1353,7	19357	
» 21......	M	20,3	348,269	0,00010840	M = 1792,4	0,19430	0,194[illegible]
	N	21,8	291,456	12931	N = 1501,3	19413	
» 25......	A	15,5	288,487	0,00013245	A = 1475,8	0.19547	0,195[illegible]
	B	15,8	263,222	14560	B = 1344,6	19576	
» 26......	M	14,8	349,222	0,00010874	M = 1792,1	0,19487	0,194[illegible]
	N	16,0	291,977	12957	N = 1501,1	19450	
» 27......	*m*	15,3	90,775	0,00041852	*m* = 465,72	0,19491	0,194[illegible]
	n	16,3	75,380	50438	*n* = 386,60	19498	

Le produit HM, qui se retrouve dans le Tableau suivant, a été obtenu en retranchant de HM + C le nombre

$$C = 170,790 - 0,285\theta,$$

formule empirique trouvée par un grand nombre d'observations et représentant le couple de torsion du fil.

II. — *Méthode de l'amortissement.*

			θ.	μ.	T.	HM + C.	HM.	N.	*n*.	M.	H.
Septembre	20...	A	20°,3	31722,3	26ˢ,362	450,513	285,509	50,7236	42,3148	A = 1471,7	0,19400
		B	21,6	31718,4	27,087	426,667	262,033	41,8496	35,1844	B = 1343,2	19508
»	21....	M	20,3	14079,8	16,435	513,283	348,269	68,7812	63,0508	M = 1796,4	0,19387
		N	20,8	14070,5	17,445	456,318	291,456	48,1990	43,2388	N = 1489,0	19573
»	22....	A	17,4	12559,3	16,538	453,210	287,379	48,7390	43,0238	A = 1476,3	0,19466
»	25....	A	15,5	12559,3	16,508	454,859	288,487	48,7539	44,0899	A = 1488,5	0,19381
		B	15,8	12556,1	16,986	429,509	263,222	40,6830	36,0482	B = 1347,5	19532
»	26....	M	14,8	14079,8	16,414	515,784	349,222	69,2156	63,8200	M = 1789,8	0,19512
		N	16,0	14070,5	17,409	458,207	291,977	49,9450	44,6350	N = 1500,1	19464
»	27.. .	*m*	15,3	11894,3	21,364	257,204	90,775	9,6450	4,3366	*m* = 466,10	0,19476
		n	16,8	11892,2	22,051	241,382	75,380	7,5242	2,9820	*n* = 388,26	19414
»	28....	*fa*	16,7	11825,8	21,873	243,957	77,927	8,6912	3,2550	*fa* = 401,80	0,19394
		fb	17,4	11819,6	22,549	229,429	63,598	7,0110	2,1162	*fb* = 327,35	19428
»	29.. .	X	16,3	13142,4	19,073	356,563	190,419	44,8724	40,4668	X = 982,16?	0,1930?
		Y	17,0	13052,4	19,324	344,982	179,037	39,1570	33,8986	Y = 933,10?	1919?
»	30....	M	16,2	14079,8	16,436	514,404	348,231	69,6000	64,3998	M = 1802,4	0,19320
		N	17,2	14070,5	17,453	455,900	290,012	49,2562	44,1852	N = 1495,6	19391
Octobre	1. ...	A	15,5	12559,3	16,545	452,817	286,445	47,8950	44,0892	A = 1489,5	0,19231
		B	16,7	12556,1	17,025	427,544	261,514	41,5376	36,3544	B = 1355,6	19291
		X	18,0	13142,4	19,080	356,301	190,641	43,7532	40,6064	X = 986,7?	0,1932?
		Y	18,0	13052,4	19,301	345,805	180,145	38,3756	33,5286	Y = 929,5?	1938?

Ce Tableau confirme les résultats annoncés plus haut et que je résume ici.

1° Les moments magnétiques M, mesurés par la méthode de l'amortissement, présentent les mêmes valeurs que par la méthode de Gauss. Ils sont obtenus individuellement à une température et à une heure bien déterminées; tandis que, dans le premier Tableau, ils sont obtenus par paires, et l'on n'est jamais absolument certain que la température des aimants et la composante horizontale du magnétisme terrestre soient exactement les mêmes pendant les deux observations.

Cela peut rendre compte des petites différences présentées par les deux Tableaux, différences qui atteignent $\frac{1}{130}$ au maximum.

De plus les moments magnétiques M, mesurés plusieurs fois à plusieurs températures, concordent très bien les uns avec les autres et ils décroissent lorsque la température augmente, ce qui est naturel.

On le voit, par exemple, par les valeurs de A rapprochées ici :

θ.	A.
$15^{\circ},5$	1489,5
15,5	1488,5
17,4	1476,3
20,3	1471,7

Les autres valeurs, à part quelques anomalies peu importantes, suivent la même loi.

2° La composante horizontale terrestre H présente également les mêmes valeurs moyennes par les deux méthodes. L'amortissement permet encore de mesurer H à un moment précis, tandis que l'autre méthode ne donne qu'une moyenne de véritables valeurs entre les deux époques des observations.

La variation de H indique que la composante hori-

zontale terrestre croît légèrement de midi à 6^h du soir, au moins pendant les jours des observations ; il n'y a que deux exceptions peu importantes le 26 et le 27 septembre. Les courbes des variations d'intensités magnétiques consultées ces jours-là sont d'accord avec mon observation [1].

3° Il faut observer que le coefficient de sensibilité $\frac{1}{G}$ de la bobine, mesuré avec de petits aimants auxiliaires $2l = 3^{cm},5$, a été appliqué tel quel aux aimants définitifs :

Aux faisceaux *fa* et *fb*, formés de lames aimantées accolées ; longueur totale 7^{cm} et section 1^{cq} ;

Aux aimants *m* et *n*, longueur totale 7^c, section 1^{cq} (chacun de ces quatre aimants est peu énergique, et l'on voit que, malgré le faible amortissement, les résultats obtenus sont très satisfaisants.) ;

Aux aimants M et N, d'une trempe exceptionnelle, longueur 8^{cm}, section $6^{cq},50$;

Aux aimants A et B fortement trempés, longueur 10^{cm}, section $1^{cq},35$.

J'ai voulu appliquer le même coefficient G à deux autres aimants X et Y, ayant chacun 20^{cm} de longueur d'une aimantation faible et très ancienne. Mais les résultats n'ont pas été bons : ainsi le coefficient G s'applique bien aux

---

(1) Les heures de l'observation faite à Villeneuve-Saint-Georges ont été très régulièrement 1^h30^m et 3^h, sauf le 1er octobre, où elles ont été régulièrement espacées de 11^h à 5^h.

Or on sait que la composante horizontale terrestre, H, présente ordinairement un minimum de 10^h du matin et un maximum vers 10^h du soir. Les courbes des variations de cette composante, données par les appareils enregistreurs du parc Saint-Maur et consultées les jours correspondants à mes observations, donnent les indications suivantes entre 11^h du matin et 6^h du soir.

Constance presque absolue, courbes très régulières, les 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29 septembre.

Perturbation, le 30 septembre, de midi à 4^h, ayant pour effet principal de diminuer notablement la valeur de H.

Le 1er octobre, la valeur de H, encore très faible, croît lentement jusque vers 6^h du soir, où la perturbation recommence pour plusieurs jours.

longueurs d'aimants inférieures à 10^{cm} ; au delà il ne s'applique plus.

Je me suis alors servi de la méthode elle-même pour déterminer le G correspondant. J'ai déterminé, le 30 septembre, à certaines heures, la composante H. Puis, le 1er octobre, quelques heures auparavant, je me suis assuré que la composante H suivait une marche régulière ascendante, et j'ai supposé qu'aux mêmes heures de la journée précédente la composante H repassait par les mêmes valeurs ([1]). Cela m'a permis de calculer X et Y et par suite G pour chacun de ces aimants. J'ai obtenu

Pour X.......... $\frac{1}{G} = 310,8$

Pour Y.......... $\frac{1}{G} = 299,8$

Ces nombres ont été portés ensuite dans l'observation du 29 septembre et j'ai obtenu des nombres suffisamment bons. Tous ces résultats obtenus ainsi sont marqués d'un point d'interrogation, dans le Tableau précédent.

On voit donc que la méthode de l'amortissement peut donner une bonne valeur de G, ce qui est important surtout pour les applications à la détermination de H. Il suffirait de déterminer le moment M par la méthode de Gauss et l'équation de l'amortissement donnerait G correspondant au barreau employé, et même, si on le voulait, le produit G^2W, constante de la bobine pour l'aimant particulier. Cette constante étant bien déterminée et vérifiée plusieurs fois, on aurait ensuite très facilement M et par suite H.

Ces observations ont été faites dans mon observatoire, à Villeneuve-Saint-Georges (Seine-et-Oise), loin de toute perturbation magnétique accidentelle.

([1]) Cette supposition ne pouvait donner que des résultats erronés, puisque, le 30 septembre, il y avait eu une perturbation; mais je l'ignorais à cette époque.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DES SUBSTANCES ISOLANTES. EXPOSITION DES MÉTHODES;

Par M. G. FOUSSEREAU.

DEUXIÈME PARTIE (1).

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

CHAPITRE I.

RÉSISTANCES DU SOUFRE ET DU PHOSPHORE ORDINAIRE.

§ I. — Représentation analytique et graphique des résultats.

Représentation analytique. — La résistance électrique d'une substance est une quantité qui varie en général très rapidement quand la température s'élève. Quand le corps expérimenté ne subit pas de modifications allotropiques dans les conditions de l'expérience, la résistance se multiplie, pour des intervalles de température égaux, par un facteur constant ou très lentement variable.

Il est avantageux pour cette raison de représenter la marche des résistances pour chaque corps par des formules, qui expriment la valeur du logarithme de la résistance en fonction de la température. Les formules paraboliques de la forme

$$\log k = a - bt + ct^2$$

conviennent généralement à cette représentation. Le terme en t^2 sera toujours petit, quelquefois presque nul.

Toutefois, pour les sels fondus à l'état liquide, dont la résistance varie assez lentement et ne peut généralement

---

(1) *Voir* même tome, p. 241.

être étudiée avec précision que dans des intervalles de température restreints, j'ai employé la forme plus simple

$$k = a - bt + ct^2,$$

dans laquelle k représente la résistance elle-même.

Les expériences relatives au soufre n'ont pas été représentées par des formules. L'intérêt que présente l'étude de ce corps réside en effet dans les changements considérables de résistance qui se manifestent sous l'influence de ses nombreuses modifications allotropiques, plutôt que dans une détermination rigoureuse dont la portée demeurerait un peu illusoire, par suite de la difficulté de définir exactement l'état des échantillons observés.

Représentation graphique. — Pour des raisons analogues à celles que je viens d'exposer, j'ai représenté les résultats par des courbes dont les abscisses sont les températures et les ordonnées les *logarithmes* des résistances.

On comprendra aisément la nécessité de ce mode de représentation, si l'on remarque que, pour quelques-uns des corps étudiés, particulièrement pour les sels solides, les résistances observées sur la même substance varient presque dans le rapport de 1 à 1 milliard. On ne pourrait donc, en prenant pour ordonnées les valeurs des résistances mêmes, représenter les résultats par une seule courbe, ni même par deux ou trois courbes. En employant des courbes logarithmiques, on a pu réunir sur une même feuille (*fig.* 4) les diagrammes relatifs à tous les corps étudiés, ce qui permet de comparer d'un seul coup d'œil l'ordre de grandeur du phénomène pour toutes les substances étudiées dans ce Mémoire.

Les deux *Planches* spéciales (*fig.* 1 et *fig.* 2) représentent, avec les résistances mêmes pour ordonnées, les résultats relatifs au soufre liquide à ses différents états et aux sels liquides. Ces résultats sont trop voisins les uns des autres pour fournir une représentation logarithmique bien nette.

§ II. — Soufre à l'état liquide ([1]).

Historique. — Je ne connais aucune recherche antérieure ayant eu pour but la détermination des résistances spécifiques du soufre et du phosphore ordinaire. Matthiessen ([2]) a seulement étudié le phosphore rouge dont la résistance spécifique relativement faible serait, à 20°, égale à 107 ohms.

Méthode employée. — Le soufre, même à l'état liquide, est une matière extrêmement peu conductrice. Dans les circonstances les plus favorables, je ne lui ai jamais trouvé une résistance spécifique inférieure à 10^{10} ohms. Il en résulte que la quatrième méthode (première Partie, p. 270), reposant sur la mesure des quantités d'électricité, lui est toujours applicable.

Le soufre était fondu entre deux électrodes de zinc concentriques, dans l'appareil décrit au Chapitre précédent. Quelques expériences faites avec des électrodes de platine se sont trouvées d'accord avec les premières.

Soufre employé. — J'ai employé du soufre natif cristallisé en octaèdres, dont M. Munier, directeur-adjoint du laboratoire de Géologie de la Sorbonne, a eu l'obligeance de me procurer une certaine quantité. Le soufre de cette provenance s'est toujours montré identique à lui-même. Quelques expériences ont été faites avec du soufre octaédrique artificiel, cristallisé par dissolution dans le sulfure de carbone; mais j'ai dû bientôt renoncer à m'en servir, à cause de la difficulté d'éliminer entièrement le sulfure de carbone. Des traces imperceptibles de cette substance apportent des perturbations très considérables à la conductibilité du soufre. Les échantillons de ce soufre, après

---

([1]) Les résistances du soufre sous ses deux états présentant des phénomènes particulièrement complexes, j'ai établi à la page 330 un résumé des conclusions qui résultent de l'étude de ce corps.

([2]) MATTHIESSEN, *Pogg. Annalen*, t. CIII, p. 428; 1858.

une première fusion, ont une résistance de l'ordre des centièmes par rapport à celle du soufre natif; quand on les a fondus plusieurs fois, portés et maintenus à 140°, ils restent encore cinq ou six fois plus conducteurs que le soufre octaédrique naturel aux mêmes températures.

J'ai aussi opéré avec divers échantillons de soufre en canon. Les résultats sont variables avec la provenance de ce soufre et la nature des impuretés qu'il renferme. Ces impuretés augmentent toujours la conductibilité. En particulier, il suffit d'une très légère trace d'iode pour la rendre cent fois plus grande.

Le soufre primitivement octaédrique se comporte d'une façon très différente à l'état liquide, suivant qu'on le maintient à des températures inférieures à 150° ou qu'on lui fait franchir cette limite.

Soufre non chauffé au-dessus de 150°. — Quand le soufre octaédrique est fondu et maintenu au-dessous de 150°, sa résistance diminue quand la température s'élève et augmente quand elle s'abaisse, jusqu'à devenir, à 147°,5, 6,43 fois plus petite qu'à 112°,5.

Si l'on fait subir au soufre ainsi fondu plusieurs cristallisations sous la forme prismatique, alternant avec des fusions nouvelles, on observe que ses résistances aux mêmes températures vont en diminuant après chaque fusion et tendent vers de nouvelles valeurs déterminées environ deux fois plus faibles que les résistances primitives et un peu moins variables avec la température.

Il résulte de ce changement progressif que le soufre octaédrique fondu, en cristallisant sous la forme prismatique, conserve encore partiellement ses propriétés primitives et n'acquiert une nouvelle constitution bien définie que par des cristallisations répétées.

M. Gernez [1], dans un travail récent, a reconnu aussi

---

[1] GERNEZ, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 58 et 286; 1884.

que la vitesse de solidification du soufre surfondu et la vitesse de transformation des cristaux octaédriques en soufre prismatique se modifient progressivement quand on fait cristalliser plusieurs fois le soufre sous une forme nouvelle. Les phénomènes qui font l'objet de ce Mémoire s'accordent donc avec les faits de nature différente signalés par M. Gernez pour établir que la forme cristalline du soufre ne suffit pas pour définir entièrement la constitution de ce corps.

Le Tableau IV permet de comparer quelques-uns des résultats obtenus dans quatre séries d'expériences exécutées sur un échantillon de soufre octaédrique qu'on a laissé cristalliser en prismes après chaque série, puis fondu de nouveau. Les colonnes a_1, a_2, a_3, a_4 fournissent la résistance spécifique en ohms pour chaque série. Les colonnes b_2, b_3, b_4 donnent le rapport de chaque résistance à celle de la première série pour la même température.

Ces résultats sont représentés par les courbes 1 à 4, *fig.* 1 ([1]).

TABLEAU IV.

	12 mai 1883	12 mai		14 mai		15 mai.	
emp.	a_1.	a_2.	b_2.	a_3.	b_3.	a_4.	b_4.
°							
7,5	$2,27 \times 10^{10}$	$1,88 \times 10^{10}$	0,828	$1,71 \times 10^{10}$	0,753	$1,73 \times 10^{10}$	0,762
0	3,12	2,58	0,827	2,21	0,708	2,16	0,692
35	3,98	3,15	0,791	2,80	0,704	2,69	0,676
30	5,30	4,16	0,785	3,41	0,643	3,31	0,625
25	7,00	5,11	0,730	4,01	0,573	3,95	0,564
20	9,18	6,25	0,681	4,95	0,539	4,81	0,524
12,5	14,6	8,71	0,597	7,16	0,490	7,06	0,484
10	18,0	9,94	0,552	»	»	»	»

Soufre chauffé au-dessus de 150°. — *Températures ascendantes.* — Le soufre se comporte d'une manière très différente quand on le porte au-dessus de 150°. Il se

(1) Les courbes de la *fig.* 1 portent les mêmes numéros d'ordre que les séries qu'elles représentent.

produit, à partir de cette température, des changements de coloration et de consistance qui signalent l'apparition des variétés connues sous les noms de *soufre insoluble* et de *soufre mou*. Ces modifications se manifestent par une altération profonde de la résistance électrique. La marche descendante de cette grandeur s'arrête; elle passe par un minimum un peu au delà de 150°, puis elle croît, prend entre 168° et 182° une valeur de deux à quarante fois plus grande que sa valeur minima, enfin recommence à décroître et devient à 250° inférieure à cette valeur minima (courbes 11 et 12, *fig.* 1).

L'observation de la résistance permet de suivre les progrès de la modification allotropique. Cette modification est lente et partielle. Aussi l'accroissement de résistance est-il d'autant plus accentué que l'échauffement est plus lent, plus prolongé et plus répété. C'est ce que montre la comparaison des deux séries suivantes. La série 11 correspond à un échauffement rapide, la température ayant été portée en trente-cinq minutes de 140° à 250°. La série 12 correspond à un échauffement plus lent; la température a monté de 140° à 205° en cent quarante-cinq minutes. On voit aisément que l'accroissement de résistance est bien plus accentué dans le second cas. Après cette dernière expérience le soufre a encore été maintenu pendant deux heures entre 200° et 205°. La résistance a continué de s'accroître jusqu'au triple de sa valeur, comme on le voit par les nombres suivants :

Température.	Résistance initiale.	Après une heure.	Après deux heures.
200°.......	$7,30 \times 10^{10}$	$13,4 \times 10^{10}$	$24,1 \times 10^{10}$

TABLEAU V.

Températures.	24 juillet 1883 a_{11}.	27 juillet a_{12}.	Rapport b.
°			
142,5	$2,99 \times 10^{10}$	$2,95 \times 10^{10}$	0,987
147,5	2,21	2,16	0,977
150	2,00	1,95	0,975
152,5	1,81	1,99	1,10
155	1,91	2,36	1,24
160	3,91	4,73	1,21
165	4,54	6,22	1,37
170	4,94	7,35	1,49
180	4,06	8,33	2,05
190	3,42	8,02	2,35
200	3,12	7,30	2,34
205	2,99	6,94	2,32
220	2,47	»	»
230	2,06	»	»
240	1,74	»	»
250	1,55	»	»

Températures descendantes. — Quand on laisse refroidir le soufre modifié par son séjour aux températures élevées, sa résistance repasse en sens inverse par les mêmes phases d'accroissement et de diminution. Le soufre éprouve donc une modification inverse de celle qu'il avait subie pendant son échauffement. Toutefois cette modification est lente; elle s'effectue avec un certain retard, car le maximum et le minimum de résistance s'observent à des températures plus basses que pendant l'ascension. Enfin, ce retour à l'état primitif est seulement partiel, car le soufre ramené aux températures comprises entre 110° et 150° conserve toujours des résistances plus grandes que celles qu'il avait aux mêmes températures avant l'échauffement; il reste donc chargé de soufre mou. L'accroissement de la résistance primitive peut arriver à dépasser le rapport de 15 à 1 quand l'échauffement a été prolongé et le refroidissement accéléré entre 170° et 140°, pour éviter la transformation inverse.

TABLEAU VI.

Temp.	15 mai 1883	15 mai		15 mai		16 mai		16 mai		19 mai	
	a_4.	a_5.	b_5.	a_6.	b_6.	a_7.	b_7.	a_8.	b_8.	a_9.	b_9.
215°	»	»	»	»	»	»	»	$18,5 \times 10^{10}$	»	»	»
210	»	»	»	»	»	»	»	22,7	»	»	»
200	»	»	»	»	»	»	»	36,0	»	»	»
190	»	»	»	»	»	»	»	48,9	»	»	»
187,5	»	»	»	»	»	$6,79 \times 10^{10}$	»	51,1	»	»	»
180	»	»	»	»	»	7,89	»	58,1	»	»	»
170	»	»	»	»	»	11,7	»	61,8	»	»	»
165	»	»	»	»	»	18,5	»	59,3	»	»	»
160	»	»	»	»	»	24,0	»	50,8	»	»	»
157,5	»	»	»	»	»	29,0	»	45,0	»	»	»
155	»	»	»	»	»	26,5	»	40,1	»	»	»
150	»	»	»	$3,53 \times 10^{10}$	»	17,7	»	27,5	»	$27,5 \times 10^{10}$	»
147,5	$1,73 \times 10^{10}$	$2,37 \times 10^{10}$	1,37	3,89	2,25	18,0	10,4	26,5	15,3	29,2	16,9
140	2,16	3,22	1,49	5,36	2,48	20,2	9,35	29,3	13,6	36,3	16,8
135	2,69	4,16	1,55	6,81	2,53	22,1	8,22	33,1	12,3	44,2	16,4
130	3,31	5,97	1,80	8,70	2,63	25,9	7,82	39,1	11,8	54,6	16,5
125	3,95	8,42	2,13	11,7	2,96	30,0	7,59	47,3	12,0	62,8	15,9
120	4,81	10,9	2,27	14,5	3,01	36,0	7,48	53,0	11,0	73,5	15,3
115	6,17	14,3	2,32	19,9	3,23	43,0	6,97	66,9	10,8	92,8	15,0
112,5	7,06	»	»	»	»	47,3	6,70	72,6	10,3	»	»

Ces faits ressortent des résultats consignés dans le Tableau VI (p. 324). Les expériences ont porté sur l'échantillon qui avait déjà servi aux expériences du Tableau IV. La colonne a_4 reproduit les résultats de la quatrième série de ce dernier. Les colonnes a_5, a_6, a_7, a_8 donnent les résistances observées pour le même soufre chauffé successivement à 155°, puis de nouveau à la même température, puis à 200°, enfin à 215°, et ramené chaque fois aux températures primitives. Enfin la série a_9 a été obtenue en chauffant de nouveau le soufre à 200° et en le refroidissant très rapidement à 150°, par addition d'huile froide au bain d'huile chauffée. Les colonnes b donnent les rapports des nombres de chaque série à ceux de la série 4. On voit que l'accumulation du soufre mou se manifeste par un accroissement de résistance dans chaque opération successive.

J'ai constaté, en étudiant des échantillons de soufre modifié, qui avaient servi à des expériences antérieures, que ce soufre ne reprend pas complètement son état primitif, même au bout de plusieurs mois, quand on l'abandonne à la température ordinaire.

Le Tableau VII montre l'influence de la vitesse du refroidissement dans la destruction du soufre mou. La 8e série a été obtenue en abaissant assez rapidement la température de 200° à 140°. Pour la 10e série on a maintenu le soufre pendant quatre heures à 200°, pour rendre la transformation en soufre mou aussi complète que possible, puis on a abaissé lentement la température. Le refroidissement entre 170° et 140° a duré deux heures. En conséquence, le soufre mou formé a été en grande partie détruit. Les résistances de la 10e série, qui aux températures élevées étaient plus grandes que celles de la 8e série, deviennent finalement plus faibles.

Fig. 1. — Soufre liquide (les résistances sont prises pour ordonnées).

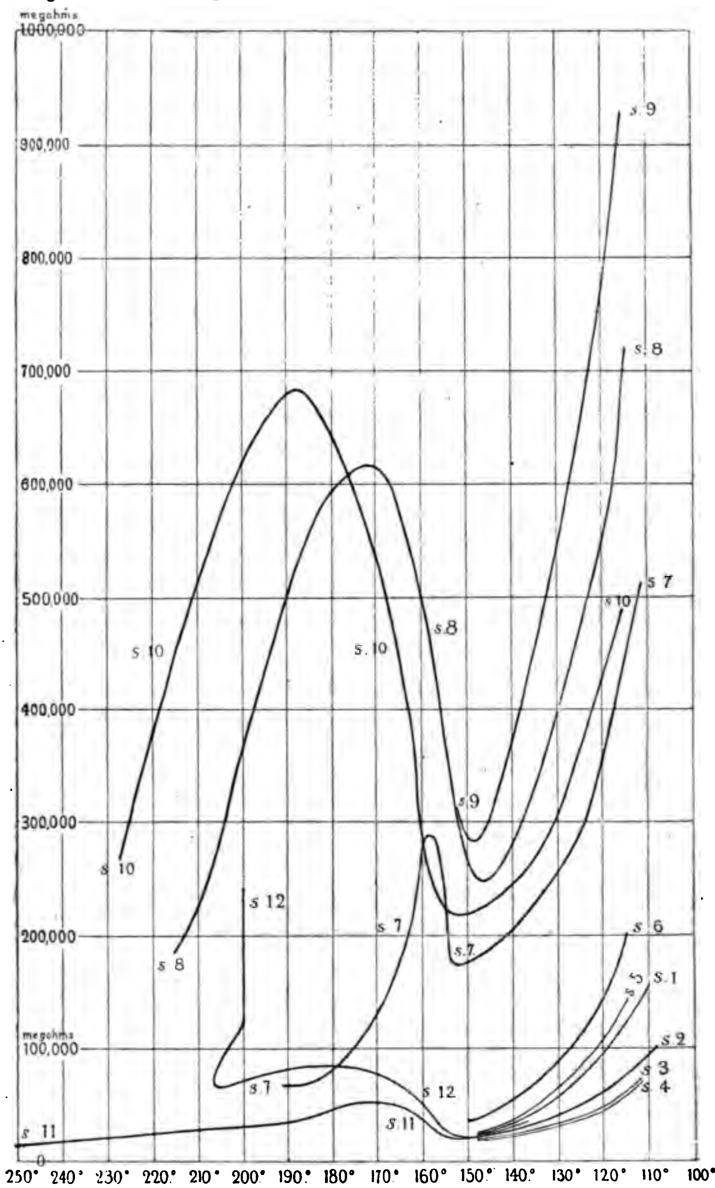


TABLEAU VII.

Températures.	a_8.	a_{10}.	b.
215°	18,5 × 10^{10}	42,9 × 10^{10}	2,32
210	22,7	49,3	2,17
200	36,0	61,2	1,70
190	48,9	67,6	1,38
180	58,1	64,8	1,12
170	61,8	53,5	0,866
160	50,8	31,0	0,610
150	27,5	22,5	0,818
140	29,3	24,6	0,840
130	39,1	31,1	0,795
120	53,0	40,8	0,770
115	66,9	48,6	0,726

§ III. — Soufre à l'état solide.

Conductibilité du soufre cristallisé en prismes. — La grande résistance du soufre solide exige l'emploi d'une masse cylindrique très mince dans les expériences. J'ai employé deux électrodes cylindriques de zinc, dont les circonférences de base avaient des longueurs de 11^{cm} et 8^{cm}. L'intervalle compris entre ces cylindres avait une épaisseur de $0^{cm},48$. La hauteur du soufre atteignait $3^{cm},5$.

Du soufre neuf ayant été fondu entre les électrodes, on le laissa se refroidir et se solidifier. A 111°, le soufre encore liquide présentait la résistance $0,172 \times 10^{12}$ ohms. La solidification se produisit en prismes, avec une élévation momentanée de la température, et les résultats suivants furent obtenus :

TABLEAU VIII (18 juillet 1883).

Températures.	Résistances.	Températures.	Résistances.
112°	7,39 × 10^{12}	92°	105 × 10^{12}
110,8	13,5	77	1210
107	25,2	69	3930
99,7	65,0		

Ainsi, à la même température, 111° environ, le soufre était devenu 78 fois moins conducteur en se solidifiant. Sa résistance se multiplie ensuite par 10 pour des abaissements de température de 12° à 15°. Aux températures plus basses que 69°, la charge de l'électromètre ne se produit plus qu'avec une extrême lenteur. Je n'ai pas cru devoir conserver les observations trop incertaines relatives à ces températures.

Retour de la conductibilité à la température ordinaire. — A la température ordinaire le soufre récemment solidifié a paru parfaitement isolant dans les limites de sensibilité de l'expérience. Mais, vingt-quatre heures après, le même soufre abandonné à lui-même s'était partiellement dévitrifié en quittant la forme prismatique, et il avait repris à la température ordinaire, 17°, une conductibilité appréciable : résistance, 1170×10^{12}. Au bout de deux jours, cette conductibilité était devenue plus grande encore. La résistance était de 705×10^{12} à la même température. Elle ne subit plus les jours suivants que de légères variations.

Cette réapparition de la conductibilité pouvait être due à une moindre résistance de la forme octaédrique. Je disposai un cristal régulier, aplati et assez large de cette dernière forme entre deux petites lames de zinc enduites de mercure pour établir le contact, et j'essayai de faire passer dans ce cristal le courant de 200 éléments Volta. Je n'obtins aucun résultat. Je chauffai alors lentement le cristal avec ses électrodes sur une lame de verre reposant sur un bain de sable. Je ne commençai à observer quelque trace de conductibilité qu'à une température peu inférieure à celle de la fusion du soufre. Cette température, qu'on ne saurait évaluer avec précision dans les conditions de l'expérience, était au moins égale à 80°.

Le phénomène mentionné plus haut ne tient donc pas à une conductibilité spéciale du soufre octaédrique. Il est

vraisemblable qu'il est lié à la structure grenue prise par le soufre dans sa dévitrification spontanée. Cette réapparition de la conductibilité n'est pas du reste régulière. Elle ne se manifeste pas aussi vite quand l'épaisseur de matière interposée entre les électrodes dépasse quelques millimètres. Pour les faibles épaisseurs, elle se produit avec des intensités variables, comme si elle était due à un groupement accidentel des particules désagrégées. J'ai constaté, d'autre part, que le soufre porté préalablement à une température élevée et contenant une notable quantité de soufre mou ne manifeste pas ce retour à la conductibilité aux températures ordinaires.

Conductibilité du soufre mou à l'état solide. — D'autres expériences ont été entreprises plus récemment (mai 1884), pour étudier la résistance du soufre mou aux basses températures. Il fallait pour cela obtenir un refroidissement rapide, peu compatible avec l'emploi d'une éprouvette de verre.

Le récipient employé a été un cylindre de zinc fondu, sans soudures, d'un diamètre intérieur de $3^{cm},10$, dont le fond était recouvert d'un disque de porcelaine. Ce cylindre constituait l'électrode extérieure. Un cylindre plus petit, de diamètre $1^{cm},35$, formait comme précédemment l'électrode intérieure. L'appareil entouré directement d'un bain de sable fut porté à une température de 250° et y fut maintenu pendant deux heures. Le bain de sable fut ensuite retiré et remplacé par un vase contenant une masse d'eau froide où l'on immergea la partie inférieure du récipient.

La température s'abaissa rapidement. On obtint pendant cet abaissement deux mesures qui donnèrent pour résistances spécifiques

$$13,0 \times 10^{12} \quad \text{à} \quad 86^\circ,$$
$$314 \times 10^{12} \quad \text{à} \quad 47^\circ.$$

Bien que la détermination de ces deux températures présente peu de précision, on voit par ces résultats que le soufre mou conduit à l'état solide mieux que le soufre cristallisable. C'est l'inverse de ce qu'on observe à l'état liquide, c'est-à-dire que pour le soufre mou la démarcation de ces deux états est peu tranchée.

Le même soufre a été ensuite chauffé de nouveau à 120°, puis refroidi lentement; il avait alors perdu en partie ses propriétés et a présenté les mêmes phénomènes moins accentués.

Le Tableau suivant donne les résultats de cette expérience pendant l'ascension et pendant la descente des températures :

TABLEAU IX.

Températures ascendantes.	Résistances.	Températures descendantes.	Résistances.
69°.......	178×10^{12}	110° (solide).	$8,08 \times 10^{12}$
81.......	52,1	105........	10,9
97.......	12,6	95........	22,0
105.......	7,94	80........	130
110.......	4,80	71........	323
115 (liq.)..	0,951	65........	811
120 (liq.)..	0,702	55........	3950
115 (liq.)..	0,893		

Résumé des conclusions relatives au soufre. — On peut résumer comme il suit les phénomènes que présente l'étude du soufre :

1° Le soufre liquide, primitivement octaédrique, prend entre 110° et 150° des résistances décroissantes quand la température s'élève. Ces résistances deviennent de plus en plus faibles à une même température, chaque fois que le soufre cristallise sous la forme prismatique, ce métalloïde tendant alors vers un nouvel état d'équilibre, qu'il n'atteint pas par une seule cristallisation.

2° Le soufre chauffé au-dessus de 150° subit une nou-

velle variation. Il se charge de soufre mou par une transformation lente et progressive. Elle est d'autant plus complète que le maintien du corps à une haute température a été plus prolongé et plus répété. Cette transformation se manifeste par une interruption plus ou moins accentuée de la marche descendante des résistances.

3° En se refroidissant, le soufre ainsi transformé subit en partie la transformation inverse, car la résistance repasse par les mêmes phases d'accroissement et de diminution. Mais ce nouveau phénomène est lent et incomplet comme le premier, car le soufre conserve toujours, après son retour aux températures inférieures à 150°, des résistances notablement plus grandes qu'avant son échauffement. Ce retour partiel à l'état primitif est d'autant plus accentué que le refroidissement a été plus lent.

4° Le soufre cristallisable, au moment de sa solidification en prismes, devient 78 fois plus isolant. Il conserve une résistance croissante quand la température s'abaisse, et à la température ordinaire la mesure de cette résistance n'est plus accessible à l'expérience.

5° La conductibilité devient de nouveau appréciable quand les cristaux prismatiques se désagrègent.

6° Le soufre octaédrique paraît lui-même isolant jusqu'aux températures où il se désagrège.

7° Le soufre mou est plus conducteur que le soufre cristallisable solide. Les effets de la solidification sont peu accentués pour cette variété.

§ IV. — Phosphore.

Phosphore liquide. — Le phosphore ordinaire ne présente pas la même complication que le soufre. Jusqu'à 100°, il ne subit pas de changements allotropiques et reste identique à lui-même. Il peut donc fournir des résultats plus concordants.

Les expériences ont été faites avec du phosphore pur du

commerce préalablement bien desséché ([1]) au moyen du tube en U décrit au Chapitre I (première Partie, p. 268). Le diamètre intérieur du tube était $0^{cm},50$, et la longueur de la colonne de phosphore $3^{cm},50$. Il fallait donc, pour avoir la résistance spécifique, diviser la résistance observée par

$$\frac{3,50}{3,1416 \times \overline{0,25}^2} = 17,8,$$

j'ai obtenu ainsi les résultats consignés dans le Tableau X. Ces résultats s'étendent depuis 25° jusqu'à 100°. Pour les observations relatives aux plus basses températures, le phosphore était maintenu à l'état de surfusion.

Tableau X.

Températures.	Résistances.	Températures.	Résistances.
25°	$2,30 \times 10^6$	70°	$0,848 \times 10^6$
30	2,06	80	0,652
40	1,61	90	0,489
50	1,33	100	0,346
60	1,10		

On déduit de ces expériences :

1° Que la résistance augmente dans le rapport de 1 à 6,67 quand la température s'abaisse de 100° à 25°, sans qu'aucun changement particulier caractérise le point de fusion normal quand la solidification n'a pas lieu ;

2° Que les résistances du phosphore liquide sont de l'ordre des dix-millièmes par rapport à celles du soufre liquide cristallisable. Ces résistances dépassent toutefois d'une façon notable celles de l'eau distillée. Elles sont représentées par la formule ([2])

$$\log K = 6,3035 - 0,005231 \times t - 0,0000433 9 \times t^2.$$

([1]) L'addition d'une très petite quantité d'eau pourrait

Phosphore solide. — Les résistances du phosphore à l'état solide sont, aux mêmes températures, de 10 000 à 20 000 fois plus grandes que celles du phosphore liquide. Elles sont comparables à celles du soufre liquide cristallisable. Entre 11° et 42° elles décroissent dans le rapport de 6,72 à 1, comme on le voit par le Tableau XI.

TABLEAU XI.

Températures.	Résistances.	Températures.	Résistances.
11°	$10,49 \times 10^{10}$	29°	$4,03 \times 10^{10}$
15	8,40	34	2,84
22	5,98	42	1,56

Ces résultats correspondent à la formule

$$\log K = 11,2103 - 0,01475 \times t - 0,0002255 \times t^2.$$

CHAPITRE II.

RÉSISTANCES DE L'EAU ET DE LA GLACE.

§ I. — Historique.

Difficultés de la mesure des résistances de l'eau. — La recherche de la résistance électrique de l'eau prise à l'état liquide est rendue très délicate par deux causes d'erreur importantes qui agissent en sens contraires. La première est la présence des impuretés dont la plus légère trace diminue la résistance dans des proportions considérables. La seconde est la polarisation qu'on ne peut éviter complètement dans les méthodes galvanométriques, et qui fait paraître la résistance plus grande qu'elle n'est réellement. Il faut attribuer à ces deux causes le désaccord complet qui existe entre les résultats des divers auteurs.

Résultats des divers physiciens. — Ces résultats sont réunis dans le Tableau suivant :

TABLEAU XII.

Noms des auteurs.	Résistances spécifiques en ohms.
Pouillet	$0,1179 \times 10^5$
Becquerel (Ed.)	0,1348
Magnus	7,093
Quincke	4,368
Naccari et Bellati	2,096
Oberbeck	0,1106
Herwig	2,069
Ayrton et Perry	3,40 à 11°,2
Kohlrausch	13,16 à 22° 37,73 à 8°.

Les expériences anciennes de Pouillet (¹) et de M. Ed. Becquerel (²) ont été faites sans avoir égard à la polarisation. Il en est de même de celles de Magnus (³) qui comparait des colonnes cylindriques d'eau et d'une dissolution de sulfate de potasse, en les substituant les unes aux autres dans le circuit d'une même pile, de façon à ramener le galvanomètre à la même déviation.

M. Quincke (⁴) faisait passer des courants alternativement de sens contraires dans de l'eau disposée dans une auge entre deux lames de platine.

MM. Naccari et Bellati (⁵) comparaient la résistance de l'eau avec celle de rhéostats métalliques par la méthode du pont, par celle de substitution et par celle du galvanomètre différentiel. L'eau était contenue dans un verre cylindrique à fond métallique; on y faisait pénétrer à des profondeurs variables un disque de cuivre mobile. Le

(¹) POUILLET, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. IV, p. 785; 1837.

(²) ED. BECQUEREL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XVII, p. 267; 1846.

(³) MAGNUS, *Berliner Monatsberichte*, p. 72; 1861.

(⁴) QUINCKE, *Pogg. Ann.*, t. CXLIV, p. 21; 1871.

(⁵) ROSSETTI, *Atti del Ist. Veneto*, 4ᵉ série, t. III, p. 2159; 1873-74.

même appareil ayant fourni les jours suivants des résultats de plus en plus faibles, ils ont attribué ces changements à l'influence du verre, des électrodes et de l'air.

M. Oberbeck ([1]) a employé, pour étudier la résistance dedivers liquides isolants, un procédé qui consiste à partager en deux branches les courants fournis par une bobine d'induction. L'une des branches contient un micromètre à étincelles, l'autre le liquide à étudier. Le courant inducteur ayant une intensité déterminée, on éloigne les boules du micromètre jusqu'à la limite de production des étincelles, et l'on mesure leur distance, puis on cherche à reproduire la même distance d'étincelle en substituant à la résistance mesurée une résistance connue. L'auteur ne paraît du reste se préoccuper ni de la température du liquide, ni de la polarisation. Il a remarqué que la dissolution d'une faible quantité de sels modifie les résultats et que la dissolution des sels du verre se fait sentir au bout de quelque temps. Le résultat fourni par cette méthode très imparfaite s'écarte beaucoup de la résistance réelle de l'eau distillée.

M. Herwig ([2]) faisait passer à travers l'eau un courant induit dont l'intensité était mesurée par un galvanomètre à réflexion. Il ne faisait intervenir qu'une seule ouverture ou fermeture du courant inducteur. Cette méthode n'est pas exempte de polarisation. Aussi M. Herwig trouve-t-il que ses colonnes liquides ne suivent pas les lois d'Ohm.

MM. Ayrton et Perry ([3]) ont étudié la résistance de l'eau liquide et celle de la glace. Ils ont employé une boîte plate en cuivre de $17^{cm},4$ de diamètre. A l'intérieur de la boîte est un disque de cuivre de 13^{cm} de diamètre, reposant sur trois petits morceaux de verre. La boîte contient de l'eau jusqu'au-dessus du disque qui communique avec le dehors

---

([1]) Oberbeck, *Pogg. Ann.*, t. CLV, p. 595; 1875.
([2]) Herwig, *Pogg. Ann.*, t. CLIX, p. 61; 1876.
([3]) Ayrton et Perry, *Phil. Mag.*, t. IV, p. 114 (1877), et t. V, p 43 (1878).

par un fil de cuivre isolé. On fait passer le courant d'une pile entre le disque et les parois de la boîte à travers l'eau ou la glace contenue à l'intérieur, et l'on mesure l'intensité au moyen d'un galvanomètre.

Ils ont trouvé des variations du même ordre de grandeur que les résultats eux-mêmes, en changeant la force électromotrice employée et le temps pendant lequel on fait passer le courant. Ces divergences sont évidemment dues au développement de la polarisation. Les auteurs donnent cependant une Table de résistances pour l'eau et la glace.

Mais, outre que, d'après cette Table, les variations dues aux changements de température seraient des plus irrégulières, il n'y aurait aucune discontinuité dans le phénomène quand on passe de l'eau à la glace, ce qui est au moins fort invraisemblable.

MM. Ayrton et Perry se sont aussi proposé de déterminer les pouvoirs diélectriques de l'eau et de la glace, en chargeant leur appareil comme un condensateur et en le déchargeant à travers un galvanomètre. Comme la capacité réelle de ce condensateur à eau est masquée par la capacité de polarisation des électrodes, beaucoup plus considérable, ils arrivent à conclure que le pouvoir diélectrique de l'eau est 50 millions de fois celui de l'air.

M. Kohlrausch [1] a cherché à éviter la polarisation en employant la méthode des courants alternatifs à succession rapide qui lui a servi également pour les dissolutions salines. Les courants produits par la rotation d'un aimant inducteur traversent d'abord le gros fil d'un électrodynamomètre de Weber, puis se partagent entre deux branches qui traversent, l'une le tube à liquide, l'autre un rhéostat qu'on lui compare, et se réunissent pour retourner à l'inducteur. Les deux branches sont reliées en des points convenables aux deux bouts du fil mobile de l'électrody-

---

[1] Kohlrausch, *Pogg. Ann., Ergänzungsbd.* VIII, p. 1; 1878.

namomètre. M. Kohlrausch admet que les effets d'électrolyse et de polarisation dus aux courants alternatifs à succession rapide s'annulent sensiblement. Il emploie des électrodes de platine platiné pour accroître la capacité de polarisation. L'usage des courants alternatifs peut assurément atténuer les effets de la polarisation, mais il ne les annule pas, et il est difficile d'évaluer l'influence que conserve cette cause d'erreur. M. Kohlrausch reconnaît du reste lui-même que, pour des liquides aussi résistants que l'eau, sa méthode ne permet pas l'élimination complète de cette cause d'erreur. Il constate que dans ces conditions l'électrodynamomètre manque de sensibilité. M. Kohlrausch observe que l'eau prend des résistances variables avec la nature du vase où on la distille et avec les matières qu'elle contient, même en quantité très faible, avant ou après la distillation. Il a reconnu que le séjour de l'eau dans le verre augmente sa conductibilité. La plus grande résistance qu'il ait obtenue dans ce travail correspond à

$$1,316 \times 10^6 \text{ ohms à } 22^\circ$$

Dans une nouvelle Note toute récente ([1]), M. Kohlrausch annonce qu'il a obtenu une résistance près de 3 fois plus forte :

$$3,773 \times 10^6 \text{ ohms à } 8^\circ,$$

en distillant de l'eau dans le vide.

Dans ces nouvelles recherches, M. Kohlrausch a renoncé à la méthode des courants alternatifs, l'électrodynamomètre et le téléphone n'ayant qu'une sensibilité insuffisante. Il opère avec des courants très brefs de sens déterminé et observe un galvanomètre sensible oscillant dans le pont. On n'a donc plus aucune garantie contre la polarisation qui peut augmenter en toute proportion la résistance apparente. Ajoutons que l'auteur exécute ses distillations dans

([1]) Kohlrausch, *Berichte der Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, 23 octobre 1884.

un appareil de verre, sous l'influence d'une température de 30° à 45°, et que cette opération dure de huit à quinze minutes. Or nous établirons plus loin qu'à ces températures la dissolution des sels du verre est très rapide. M. Kohlrausch a du reste constaté qu'en cinq minutes la conductibilité de la même eau a varié presque du simple au double et est devenue vingt-cinq fois plus grande après quinze heures. Cette variation énorme semble indiquer que l'expérience n'a pas été soustraite aux causes d'erreur ordinaires, et laisse subsister un doute sur le sens que l'on doit attribuer aux grands nombres obtenus d'abord pour la résistance.

§ II. — Eau à l'état liquide.

Méthode employée. — J'ai entrepris d'étudier la conductibilité de l'eau distillée par une méthode entièrement soustraite à l'action de la polarisation. Cette méthode est la deuxième de celles que j'ai décrites au Chapitre I (première Partie, p. 252).

Nettoyage du récipient. — Le tube employé aux expériences avait servi précédemment à l'étude des sels fondus. Il se trouvait déjà nettoyé par un contact prolongé avec ces substances. De plus on y a maintenu pendant un certain temps de l'eau au voisinage de l'ébullition. Chaque fois qu'on renouvelait l'eau qu'il contenait, on le rinçait d'abord trois ou quatre fois avec de l'eau empruntée au nouvel échantillon. On rinçait de même les électrodes de platine et on les portait au rouge.

Eaux distillées commerciales. — Mes expériences ont porté sur des eaux distillées de plusieurs provenances. Les premiers échantillons ont été fournis par la maison Billault. Ces eaux ont été distillées successivement dans un même alambic en cuivre, muni d'un serpentin de même métal. Elles ont été recueillies directement dans des bonbonnes de verre vert qui ont servi à les transporter.

J'ai constaté immédiatement les trois faits suivants :

1° La résistance de l'eau distillée est de 40 à 200 fois plus grande que celle d'une eau ordinaire, comme celle de la Ville.

2° Deux échantillons, puisés à la même bonbonne à un faible intervalle, donnent des résultats identiques ou très peu différents. Par exemple, le 10 juin 1884, la même eau a donné dans un intervalle total de quarante minutes

$$2,152 \times 10^5, \quad 2,156 \times 10^5, \quad 2,139 \times 10^5.$$

3° Deux échantillons, puisés à des bonbonnes différentes, donnent en général des résistances inégales. J'ai obtenu ainsi les résultats successifs suivants, dont le dernier représente la résistance d'un échantillon d'eau de la Ville, pris comme terme de comparaison.

TABLEAU XIII.

Dates.	Températures.	Résistances.
24 mai 1884	15°,0	$1,189 \times 10^5$
27 »	15,0	3,203
11 juin 1884	15,5	7,034
12 »	16,4	2,133
13 »	16,0	4,231
2 juillet 1884	22,8	1,716
4 » (eau de la Ville)	24,4	0,02701

Ces divergences ne peuvent être mises sur le compte de la méthode de mesure. Comme nous le verrons plus loin, elles sont trop grandes et trop irrégulières pour être attribuées aux variations de température. Elles indiquent donc des différences de conductibilité réelles et, par conséquent, une pureté inégale, bien que ces eaux se montrent également insensibles aux réactifs chimiques les plus délicats.

Pour éliminer l'influence de la bonbonne de verre, dont le contact pouvait amener une altération variable avec la

température, je me suis rendu personnellement à l'usine Billault le 25 juin, et j'ai recueilli dans une bouteille de platine, nettoyée avec le plus grand soin et rincée cinq ou six fois, un échantillon d'eau distillée au moment de sa production. J'ai obtenu la résistance suivante :

$$2,305 \times 10^5 \text{ ohms à } 19°,4.$$

Ce nombre est intermédiaire entre les résultats extrêmes précédemment obtenus. Il ne représente certainement pas la résistance de l'eau chimiquement pure, car j'ai toujours observé que l'addition à l'eau d'une matière quelconque, en petite quantité, en augmente la conductibilité. On ne connaît pas d'exception à cette règle. M. Bouty [1], qui faisait des recherches sur les dissolutions salines au moment où je m'occupais de l'eau distillée, a eu occasion de constater ce même fait pour un grand nombre de substances minérales et organiques. Il a remarqué aussi que les corrections relatives à la conductibilité de l'eau distillée dont il se servait pour faire ses dissolutions avaient des valeurs très inégales.

Il est donc hors de doute que la mesure de la résistance peut fournir, pour contrôler la pureté de l'eau, un procédé beaucoup plus sensible qu'aucun réactif chimique connu. Une eau distillée, dont la résistance spécifique est inférieure à 100000 ohms, doit toujours être rejetée, alors même que les réactifs ordinaires paraissent sans action sur elle.

Le nombre $7,034 \times 10^5$, cité dans le Tableau XIII, représente la plus grande résistance que j'aie obtenue pour l'eau. Réduit à la température 15°, au moyen d'une formule que nous verrons plus loin, ce résultat correspond à

$$7,125 \times 10^5.$$

---

(1) BOUTY, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 325; 1884.

Ce résultat n'est, sans doute, encore qu'un minimum.

Eaux distillées avec des précautions spéciales. — Pour éliminer autant que possible toute cause perturbatrice, j'ai entrepris, sur le conseil de M. Debray, une série de distillations lentes dans des vases de platine. M. Clément a bien voulu faire pour moi ces opérations avec le plus grand soin, au laboratoire de l'École Normale.

De l'eau, distillée une première fois dans un alambic ordinaire, a d'abord été distillée de nouveau dans un ballon de verre muni d'un serpentin en platine, avec addition de permanganate de potasse pour détruire les traces de matière organique qu'elle pouvait contenir. Cette eau était recueillie dans un vase de porcelaine. Elle a donné pour résistance

$$2,166 \times 10^5 \text{ à } 15°,0.$$

Ce résultat peu satisfaisant semble indiquer que des traces imperceptibles du sel sont entraînées dans la distillation.

La même eau redistillée seule dans un vase de platine et recueillie dans un récipient de même métal a donné

$$3,647 \times 10^5 \text{ à } 17°,0.$$

Un autre échantillon redistillé avec quelques cent millièmes de potasse dans le même appareil en platine a fourni

$$1,732 \times 10^5 \text{ à } 16°,0.$$

Il est vraisemblable que, là encore, la vapeur d'eau a entraîné avec elle des traces d'alcali.

Une distillation, après addition d'un peu de chaux, a fourni

$$3,110 \times 10^5 \text{ à } 18°,4,$$

et une distillation nouvelle de la même eau prise seule

$$4,487 \times 10^5 \text{ à } 17°,0.$$

Enfin un échantillon d'eau distillée commerciale a donné,

après deux nouvelles distillations successives dans l'appareil en platine, sans addition d'aucune substance,

$$5,235 \times 10^5 \text{ à } 18^\circ,2.$$

Aucun de ces nombres n'atteint la limite que j'ai mentionnée plus-haut, et ils manifestent entre eux le désaccord déjà observé. Il faut donc admettre que l'eau distillée, même avec de grandes précautions, retient des quantités de matières étrangères très petites en grandeur absolue, mais néanmoins capables d'affecter beaucoup sa conductibilité.

Impuretés de l'eau distillée. — Ces impuretés peuvent être dues :

1° A l'entraînement des matières dissoutes, pendant la distillation;

2° A la dissolution de substances prises à la paroi des vases [1];

3° A l'absorption de matières contenues dans l'air.

Nous avons vu déjà, par les résultats des distillations dans le platine, que la première cause d'impureté peut exercer une influence notable.

Influence des parois des récipients. — J'ai laissé séjourner pendant un certain temps le même échantillon d'eau, dans le tube de verre bouché servant aux expériences de mesure. Le Tableau suivant indique les résultats de deux expériences de ce genre, faites sur deux échantillons différents. Les résistances obtenues n'ont pas été réduites en unités absolues. Elles sont exprimées en fonction de la résistance de graphite qui a servi à les déterminer.

---

[1] M. Chevreul avait déjà remarqué, en 1843, que l'eau s'altère par son séjour dans des vases de verre.

TABLEAU XIV.

Dates.	Temps écoulé.	Résistances réduites à 15°.	Différences.	Diminution par heure rapportée à la résistance primitive.
10 juin, 3h soir / 11 juin, 10h m.	19h	0,5448 / 0,5298	0,0150	$\frac{1}{690}$
13 juin, 4h30 s. / 14 juin, 2h30 s.	22	1,1283 / 1,0944	0,0339	$\frac{1}{732}$

Ainsi la diminution de résistance due à l'action des parois du vase est d'environ $\frac{1}{700}$ par heure ou $\frac{1}{30}$ par jour. D'après ce résultat, l'altération que peut subir l'eau pendant la durée d'une série d'expériences par le fait de l'appareil de mesure est insignifiante. L'erreur qu'elle peut entraîner est inférieure à la limite de précision de la méthode. Mais, comme le tube de l'expérience a été lavé avec un soin spécial, il ne faudrait pas conclure de là que l'influence des vases de verre soit toujours aussi faible. Ainsi de l'eau séjournant dans un flacon de verre bouché à l'émeri a donné les nombres suivants :

Résistance initiale.......	0,8056
Après un jour...........	0,7172
Après quatre jours......	0,5135

La diminution est ici sensiblement de $\frac{1}{9}$ par jour; la nature du verre et l'état de sa surface doivent donc être pris en considération.

Les résultats que nous venons de citer se rapportent aux températures ordinaires, de 14° à 20°. La dissolution du verre devient beaucoup plus active quand on porte le récipient à des températures plus élevées. Le Tableau suivant contient les résultats d'une expérience du 12 juin, dans laquelle l'appareil de mesure a été porté de 17° à 32°,3, puis ramené à 16°,2, l'opération ayant duré en tout trois heures. Des mesures ont été faites pendant l'as-

cension et pendant la descente des températures. La colonne intitulée *Résistances calculées* contient les résultats qu'on obtiendrait pour les mêmes températures en partant de la résistance initiale et en appliquant une formule dont nous parlerons plus loin. La dernière colonne donne le rapport des diminutions de résistance à la résistance théorique correspondante.

TABLEAU XV.

Températures.	Résistances observées.	Résistances calculées.	Diminution rapportée à la résistance calculée.
17°,0......	1,4435	1,4435	0
25,1......	1,1683	1,1903	$\frac{1}{54,1}$
32,3......	0,9696	1,0189	$\frac{1}{20,7}$
29,4......	1,0107	1,0830	$\frac{1}{15,0}$
25,1......	1,1002	1,1903	$\frac{1}{13,2}$
16,2......	1,2980	1,4901	$\frac{1}{7,76}$

Ainsi, au bout de trois heures, l'eau avait perdu plus de $\frac{1}{8}$ de sa résistance primitive.

Dans une autre expérience, de l'eau présentant à 15°,5 la résistance

1,7185,

a été portée en vingt minutes à la température de 75° où elle a été maintenue pendant dix minutes. La diminution de résistance à cette température est si rapide qu'on ne peut faire une mesure bien précise.

La résistance est tombée en trois minutes

de 0,44 à 0,27,

à la même température. Cette eau fut ramenée rapide-

ment à la température ordinaire par immersion de l'appareil dans de l'huile froide. Elle présenta alors la résistance

$$0,4497 \text{ à } 16^{\circ},1,$$

sensiblement quatre fois plus petite qu'avant l'expérience. Les sels du verre se dissolvent donc avec une extrême rapidité à ces températures élevées.

Influence des matières contenues dans l'air. — Pour étudier l'influence des matières empruntées à l'air, on a laissé séjourner de l'eau dans des vases de platine bien propres et ouverts. Le Tableau suivant donne les résultats de deux expériences de ce genre, pendant lesquelles l'eau a été abandonnée en deux points différents du laboratoire.

TABLEAU XVI.

Dates.	Temps écoulé.	Résistances réduites à 15°.	Diminution par heure rapportée à la résistance primitive.	Diminution par heure totale.
17 juin 4h.30m s....	24h	1,1874	$\frac{1}{336}$	0,0848
18 » 4.30 s....		1,1026		
20 » 2.0 s.....	21	0,5943	$\frac{1}{560}$	0,0223
21 » 11.0 m....		0,5720		

L'altération a varié entre $\frac{1}{14}$ et $\frac{1}{24}$ par jour. Elle serait probablement moindre, si l'on opérait hors de Paris, loin de tout laboratoire contenant des substances acides, basiques ou salines plus ou moins volatiles. Il ne resterait alors que l'influence des gaz normalement contenus dans l'air. Mais il résulte des expériences de M. Bouty que l'influence de ces gaz doit être assez médiocre. Il a, en effet, constaté qu'une dissolution contenant de notables quantités d'acide carbonique ou d'ammoniaque ne présente qu'une faible conductibilité.

Il est vraisemblable que, pendant l'opération de la distillation, l'eau qui tombe goutte à goutte dans le récipient et

présente ainsi une surface continuellement renouvelée est dans des conditions particulièrement favorables pour absorber les substances qui peuvent exister dans l'atmosphère du laboratoire. Cette raison suffirait sans doute pour expliquer les écarts considérables manifestés par des opérations qu'on a conduites avec le même soin.

Quand l'eau distillée est contenue dans des vases de platine bien propres et fermés, elle ne peut plus subir que l'influence de l'air intérieur ; sa résistance demeure à peu près constante. Ainsi un échantillon d'eau contenu dans une bouteille de platine bouchée a présenté à trois jours d'intervalle les résistances

$$0,5250 \quad \text{et} \quad 0,5204,$$

dont la différence est $\frac{1}{114}$ seulement du nombre primitif.

Changements de résistance qui résultent de l'addition des sels minéraux. — Il restait à apprécier l'importance des traces de matières étrangères capables d'amener par leur présence des divergences comparables à celles qui ont été observées entre les divers échantillons étudiés. Dans ce but j'ai ajouté à une eau distillée de résistance déterminée des quantités connues et très faibles de chlorure de potassium. J'ai dissous successivement dans l'eau $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{100000}$, enfin $\frac{1}{1000000}$ de ce sel. La troisième colonne du Tableau XVII contient les conductibilités de chaque dissolution, en prenant pour unité la conductibilité de l'eau distillée.

TABLEAU XVII.

Quantités de KCl.	Résistances.	Conductibilités.	Accroissements.
0......	0,4982	1	»
$\frac{1}{10^6}$	0,3285	1,52	0,52
$\frac{1}{10^5}$	0,08918	5,60	4,60
$\frac{1}{10^3}$	0,001305	382	381

Ainsi la conductibilité augmente de la moitié de sa valeur quand on ajoute $\frac{1}{1000000}$ de chlorure de potassium à cet échantillon d'eau, qui est cependant un des moins résistants sur lesquels j'aie opéré. L'augmentation aurait été certainement beaucoup plus sensible, si j'avais eu à ce moment à ma disposition l'échantillon le plus résistant, dont la conductibilité était presque quatre fois plus petite.

D'autre part, il résulte, des expériences très nombreuses que M. Bouty a faites sur les sels et les acides aux doses de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{4000}$, que la conductibilité des acides hydratés est généralement plus grande que celle des sels. L'acide chlorhydrique, en particulier, est six fois plus conducteur que le chlorure de potassium à poids égaux. Par conséquent, en supposant l'eau pure parfaitement isolante, il suffirait, pour lui donner la conductibilité de l'échantillon précédent, de lui ajouter une quantité de chlorure de potassium égale à 0,000002, ou une quantité d'acide chlorhydrique égale à 0,00000033. Pour l'eau la plus isolante que j'aie observée, il suffirait de $\frac{1}{10^7}$ environ de ce même acide. Il est évident que l'atmosphère des laboratoires peut communiquer à l'eau des traces d'acides, de bases ou de sels de cet ordre pendant ou après la distillation, sans qu'aucun procédé chimique actuellement connu permette de le découvrir.

L'eau s'altère toujours très rapidement au contact des corps qui peuvent déterminer la production de matières salines. J'ai eu occasion de laisser séjourner un échantillon d'eau distillée pendant une heure dans un cylindre de zinc préalablement bien nettoyé. La résistance, qui était d'abord égale à 0,4316, devint après cette expérience 0,2088, c'est-à-dire plus de deux fois plus petite. Je dus renoncer complètement à l'emploi que je projetais de ce récipient pour l'étude de la glace.

Addition des substances organiques. — Contrairement à ce qui a lieu pour un grand nombre de matières minérales, l'addition à l'eau des substances organiques en modifie peu la conductibilité. En opérant sur deux d'entre elles, le sucre ordinaire et l'érythrite, j'ai constaté que $\frac{1}{1000}$ de ces substances a moins d'action sur la conductibilité de l'eau que $\frac{1}{1000000}$ de chlorure de potassium. La résistance n'est pas altérée de $\frac{1}{10}$ de sa valeur.

Le Tableau XVIII enregistre ces résultats :

TABLEAU XVIII.

Substances ajoutées.	Résistances.	Conductibilités.	Accroissements.
o.............	0,4982	1	»
$\frac{1}{1000}$ érythrite...	0,4620	1,078	0,078
$\frac{1}{1000}$ sucre......	0,4558	1,093	0,093

Ainsi l'observation des résistances, qui constitue un procédé si précis pour déceler la présence de traces imperceptibles de matières minérales, serait complètement impuissante à révéler l'existence des matières organiques dans l'eau.

Influence de la température. — Relation de la résistance avec le frottement intérieur de l'eau. — Il reste à examiner comment varie la résistance de l'eau avec la température. Cet examen n'est possible avec l'appareil que j'emploie qu'à des températures comprises entre 0° et 22° environ. Si l'on va plus loin, on se trouve, comme nous l'avons vu, en présence de la dissolution rapide du verre, et l'on ne peut plus compter sur l'exactitude des résultats.

L'appareil contenant l'eau a été plongé successivement dans une série de bains d'eau préalablement refroidis par l'addition de glace. La température de cette eau était indiquée par un thermomètre. On laissait avant la mesure l'appareil prendre la température du bain. La température 0° a été obtenue en entourant directement l'appareil de glace fondante.

Poiseuille [1] a établi les lois de l'écoulement des liquides à travers des tubes capillaires. En partant des résultats de ses expériences sur les quantités d'eau qui s'écoulent dans un temps donné à travers un tube capillaire, sous une pression déterminée, on trouve que le coefficient de frottement intérieur de l'eau vérifie la relation

$$\eta = \frac{0{,}00001816}{1 + 0{,}0336793 \times t + 0{,}0002209936 \times t^2},$$

dans laquelle t représente la température et le numérateur le coefficient de frottement à 0°.

M. Grossmann [2], en discutant les expériences de MM. Kohlrausch et Grotrian sur la conductibilité de divers chlorures et du sulfate de zinc, a montré que, pour les dissolutions d'un même sel, au même état de dilution, la résistance électrique aux diverses températures est proportionnelle au frottement intérieur.

M. Bouty a constaté, dans ses recherches sur la conductibilité des dissolution salines étendues, que ces conductibilités varient avec la température, proportionnellement au binôme

$$1 + 0{,}033695\,t,$$

qui reproduit les deux premiers termes du trinôme de Poiseuille relatif à l'eau. Le terme en t^2 n'intervient pas dans ce phénomène. Il y avait lieu d'examiner si la résistance de l'eau distillée à peu près exempte de matières étrangères, comme pouvait l'être l'eau employée par Poiseuille, ne présente pas une proportionnalité plus exacte avec le coefficient de frottement intérieur, le rapprochement de ces deux paramètres physiques pouvant présenter

---

(1) POISEUILLE, *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petit diamètre* (*Mém. des Sav. étrangers*, t. XI, p. 433; 1846.

(2) GROSSMANN, *Wied. Ann.*, t. XVIII, p. 119.

un certain intérêt théorique, au point de vue de la nature de la résistance électrique.

J'ai reconnu en effet que la proportionnalité se vérifie dans les limites de mes expériences avec l'exactitude la plus absolue, les écarts étant constamment inférieurs aux erreurs d'expérience.

Le Tableau suivant donne dans sa seconde colonne les résistances de l'eau employée pour les températures figurant dans la première colonne. La troisième colonne donne les résistances calculées en divisant la résistance à 0° par le trinôme de Poiseuille :

$$1 + 0,0336793 \times t + 0,0002209936 \times t^2.$$

La quatrième indique les écarts Δ entre les résistances observées et calculées, et la cinquième le rapport de ces écarts aux résultats de l'observation :

Tableau XIX.

Températures.	Résistances observées R.	Résistances calculées R'.	Différences $\Delta = R - R'$.	Rapports $\frac{R}{\Delta}$.
0°,0......	0,8073	0,8073	»	»
6,9......	0,6487	0,6495	$-0,0008$	$-\frac{1}{812}$
11,35.....	0,5736	0,5719	$+0,0017$	$+\frac{1}{336}$
16,0......	0,5076	0,5060	$+0,0016$	$+\frac{1}{316}$
21,1......	0,4479	0,4463	$+0,0016$	$+\frac{1}{279}$

Comme on le voit, les écarts n'atteignent pas $\frac{1}{250}$ des résistances observées. On peut donc regarder cette loi comme très exacte entre 0° et 21°,1.

§ III. — Eau à l'état solide.

Glace d'eau distillée. — Il résulte de l'examen que nous avons fait plus haut des travaux antérieurs que nous ne possédons aucun renseignement exact sur la résistance

de la glace. J'ai étudié cette substance par la quatrième méthode (première Partie, p. 270), en faisant congeler de l'eau dans une éprouvette de verre, entre deux électrodes cylindriques en platine, dont les diamètres étaient respectivement

$$2^{cm},60 \text{ et } 1^{cm},33.$$

Un thermomètre intérieur indiquait la température. L'appareil plongeait dans un mélange de sel et de glace qu'on réchauffait à plusieurs reprises par l'addition d'eau. Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU XX.

Températures.	Résistances en ohms.	Températures,	Résistances en ohms.
°		°	
— 1.....	$0,4867 \times 10^{10}$	—11.....	$2,433 \times 10^{10}$
— 5.....	1,136	—15.....	4,380
— 9.....	1,947	—17.....	5,354
—10.....	2,109	»	»

Ces résistances sont représentées par la formule

$$\log K = 9,6006 - 0,08797 \times t - 0,001272 \times t^2.$$

L'eau qui a servi à cette expérience présentait à l'état liquide la résistance

$$3,231 \times 10^5 \text{ à } 0^\circ.$$

La résistance de la glace à 0° serait, d'après ces expériences,

$$3,987 \times 10^9.$$

Le rapport de ce nombre au précédent est

$$12340.$$

Ainsi, à la température 0°, la glace observée est 12340 fois plus résistante que l'eau qui a servi à la former.

On voit, d'autre part, que la résistance de la glace devient à peu près 10 fois plus grande pour un abaissement de température de 15°.

Glace de l'eau ordinaire. — Pour voir si de petites quantités de matières dissoutes exercent une influence comparable sur les résistances de l'eau et de la glace, j'ai fait une autre série d'expériences, en opérant sur la glace de l'eau de la Ville. Le Tableau XXI en donne les résultats :

TABLEAU XXI.

Températures.	Résistances.
-1°	$0,01804 \times 10^{10}$
-11	$0,08336$
-15	$0,1082$

L'eau ordinaire fournit donc une glace qui conduit de 27 à 40 fois mieux que la glace d'eau distillée étudiée plus haut. Or l'eau ordinaire qui a servi à l'expérience avait elle-même à 0° la résistance

$$5,276 \times 10^{3}.$$

Elle était donc 65 fois plus conductrice que l'eau distillée employée.

L'influence des matières étrangères est donc moins sensible sur la glace que sur l'eau ; mais elle est du même ordre de grandeur.

CHAPITRE III.

RÉSISTANCE DES SELS ANHYDRES.

§ I. — Historique.

La recherche de la résistance électrique des sels fondus présente un certain intérêt, en raison de la constitution particulièrement simple de ces corps, qu'aucun dissolvant étranger ne vient compliquer. Toutefois les hautes températures auxquelles il faut opérer et les perturbations que la polarisation des électrodes ne manque pas d'apporter,

quand on fait usage des méthodes galvanométriques, ont rendu jusqu'ici cette détermination incertaine.

Les plus anciennes recherches qui aient été faites sur les sels anhydres sont celles de Matteucci (¹). Il divisait le courant de six éléments Faraday en deux branches, dont l'une traversait un voltamètre à acide sulfurique étendu, et l'autre au bain du sel à étudier. Le courant total traversait ensuite un second voltamètre. On comparait les quantités de gaz dégagées dans les deux voltamètres et l'on déterminait la conductibilité du sel, en prenant pour unité celle de l'eau acidulée. La polarisation apportait sans doute dans ces expériences un trouble considérable, les sels étant extrêmement conducteurs. Il ne semble pas d'autre part que l'auteur ait tenu compte des résistances des conducteurs métalliques qui ne sont pas négligeables par rapport à celles des liquides, ni qu'il ait évité la production de courants thermo-électriques entre les électrodes inégalement chauffées.

M. Wiedemann (²) a constaté, en opérant sur des poudres tassées et sur des sels fondus, que les chlorure, bromure et iodure de plomb conduisent à l'état solide et donnent naissance à des courants de polarisation. Il ne fait pas connaître les résistances de ces corps. Il indique seulement les déviations du galvanomètre pour diverses températures.

Je ne m'arrêterai pas davantage aux expériences par lesquelles M. Gross (³) a constaté la conductibilité et la polarisation pour divers sels cristallisés ou fondus et solidifiés, comme le sulfate de zinc, l'alun, etc.

Les seules expériences de mesure de quelque étendue qui aient été faites sur les sels fondus sont dues à M. F.

(¹) MATTEUCCI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XV; 1845.
(²) WIEDEMANN, *Pogg. Ann.*, t. CLIV, p. 318; 1875.
(³) GROSS, *Berliner Monatsber.*, p. 500; 1877.

Braun [1]. Son appareil se compose d'une pile de Bunsen, dont le courant traverse une boussole des tangentes qui en donne l'intensité, et un rhéostat entre deux points duquel on greffe un second circuit. Celui-ci contient le sel, un autre rhéostat, un galvanomètre de Wiedemann très résistant, enfin une résistance supplémentaire de 160000 Siemens, formée par une dissolution de sulfate de zinc entre des électrodes de zinc amalgamé. On observe l'indication du galvanomètre, puis on retire rapidement le sel du circuit, pour le mettre en communication avec un second galvanomètre dont la première impulsion sert à mesurer la force électromotrice de polarisation développée aux électrodes du sel. Enfin on recommence la première expérience en substituant au sel une résistance métallique. On a aussi employé une méthode consistant à placer successivement les électrodes à des distances variables, pour changer la longueur de la colonne liquide interposée et éliminer la polarisation. Enfin on a encore opéré en comparant les résultats obtenus quand on place dans le circuit, outre le sel, des résistances supplémentaires variables.

Les sels étaient fondus dans des creusets de platine formant l'une des électrodes, dans des creusets de porcelaine avec des fils de platine comme électrodes, dans des nacelles de porcelaine avec lames de platine de même section que le récipient, ou enfin dans des tubes de verre recourbés à branches verticales. Ces appareils paraissent avoir été toujours chauffés à feu nu. Suivant les cas, les résistances spécifiques étaient calculées d'après les dimensions ou déduites d'expériences de comparaison faites sur le sulfate de zinc dissous.

De nombreuses causes d'inexactitude paraissent atteindre ces expériences. La pile de Bunsen ne peut être considérée comme donnant des courants d'intensité constante.

---

(1) F. Braun, *Pogg. Ann.*, t. CLIV, p. 161; 1875.

Les divers moyens proposés pour éliminer la polarisation sont tous insuffisants, parce qu'ils supposent à tort que la polarisation est constante. Ce phénomène se complique d'effets thermo-électriques dus à l'inégale température des électrodes et des diverses parties du liquide dans un appareil chauffé à feu nu. Ajoutons que le contact de la flamme produit des altérations considérables des substances étudiées, et l'on ne sera pas étonné de voir que l'importance des corrections atteigne parfois presque la moitié des quantités à corriger. L'importance de ces causes d'erreur oblige à faire intervenir des forces électromotrices assez grandes qui provoquent des décompositions électrolytiques et des dégagements gazeux au sein du liquide. La précision de l'expérience est aussi diminuée par ce fait que les résistances supplémentaires sont très grandes par rapport à celles des corps étudiés. Enfin l'auteur s'est attaché à opérer dans le voisinage du point de fusion, en sorte que dans beaucoup de cas il reste douteux que le sel ait été entièrement liquide.

Les chiffres adoptés par M. Braun comme définitifs représentent généralement les moyennes de plusieurs résultats obtenus par différentes méthodes. Les écarts entre ces résultats dépassent dans quelques cas la proportion du simple au double.

§ II. — Résistances des sels fondus.

Précautions nécessaires. — La résistance spécifique des sels fondus ne dépassant pas quelques ohms, il est plus nécessaire encore que pour l'eau d'écarter l'influence de la polarisation. Il convient aussi de n'employer que des courants assez faibles et de les faire passer pendant un temps très court, pour éviter l'altération due à l'électrolyse. J'ai remarqué en particulier que dans les azotates fondus le courant produit par 6 daniells développe au bout de quelques minutes autour de l'électrode positive une

coloration jaune qui parait due à la production d'acide hypoazotique. La première méthode (première Partie, p. 244), dont l'application n'exige qu'une manipulation très rapide, est la plus convenable pour l'étude de ce genre de corps.

Sels employés. — Les sels étudiés ont été des sels purs du commerce, bien cristallisés, n'accusant aucune trace d'impuretés par les réactifs usuels ([1]). Ces sels étaient d'abord desséchés par une première fusion prolongée, puis introduits par petits fragments dans le tube à quatre branches disposé, comme nous l'avons dit, dans un bain du même sel à l'état de fusion. Les observations se faisaient au moment des maxima de température, afin de rendre aussi faibles que possible les différences de température entre les électrodes. Nous avons vu comment la méthode employée permet d'éliminer les petites erreurs pouvant tenir encore à cette cause.

En raison des difficultés particulières dues à la production des températures élevées, on ne peut pas compter dans ces expériences sur le même degré de précision que dans les recherches faites aux températures ordinaires. Les écarts entre deux expériences faites sur le même corps ont atteint au plus $\frac{1}{20}$ de la quantité mesurée.

Pour avoir une exactitude suffisante dans l'appréciation des températures, j'ai opéré sur des sels dont les points de fusion sont assez bas pour permettre l'emploi du thermomètre à mercure. Ces sels sont : le chlorate de potasse, les azotates de potasse, de soude et d'ammoniaque ; le chlorure de zinc. Pour ce dernier sel, les électrodes en platine ont été remplacées par des électrodes en zinc.

J'ai examiné aussi comment se comportent quelques mélanges de sels dont la fusion a lieu à des températures très basses. J'ai choisi pour cela le mélange des azotates

---

([1]) Ces sels ont été fournis par la maison Billault.

de potasse et de soude à équivalents égaux, et le mélange formé de 2éq d'azotate d'ammoniaque, 1éq d'azotate de potasse, 1éq d'azotate de soude. Les points de fusion de ces corps ont été déterminés par M. Maumené (1) dans un travail récent sur la fusion des sels.

Les résultats de ces expériences sont représentés sur la *fig.* 4 par des courbes dont les ordonnées représentent les résistances.

Les nombres obtenus et les formules représentatives sont donnés par le Tableau suivant :

TABLEAU XXII.

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
Chlorate de potasse. — Point de fusion : 359°.			
359°	4,19	»	»
Azotate de potasse. — Point de fusion : 327°. $K = 6,088 - 0,01346 \times t$.			
329	1,66	344	1,47
335	1,57	355	1,31
Azotate de soude. — Point de fusion : 298°. $K = 21,158 - 0,1053 \times t + 0,0001411 \times t^2$.			
300	2,27	330	1,79
303	2,21	340	1,67
310	2,10	356	1,50
320	1,90		
1éq *azotate de potasse* + 1éq *azotate de soude.* Point de fusion : 219°. $K = 9,047 - 0,04213 \times t + 0,00005399 \times t^2$.			
219	2,40	283	1,41
232	2,16	306	1,25
246	1,91	332	1,03
261	1,69	342	0,955
270	1,57	355	0,862

(1) MAUMENÉ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 2e semestre; 1883.

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.

Azotate d'ammoniaque. — Point de fusion : 153°.

$$K = 5,735 - 0,007148 \times t - 0,00006510 \times t^2.$$

154°	3,09	177°	2,43
164	2,72	188	2,09
174	2,57		

2éq *azotate d'ammoniaque* + 1éq *azotate de potasse* + 1éq *azotate de soude.* — Point de fusion : 126°.

$$K = 9,859 - 0,03571 \times t.$$

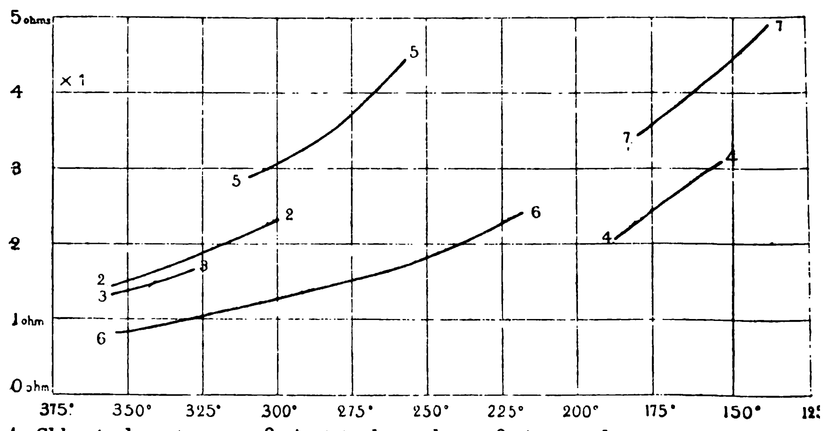
140	4,86	161	4,11
146	4,65	172	3,69
151	4,48	180	3,45

Chlorure de zinc. — Point de fusion : 256°.

$$K = 31,190 - 0,1646 \times t + 0,0002366 \times t^2.$$

258	4,47	296	3,20
265	4,10	302	3,03
280	3,60	310	2,90
288	3,39		

Fig. 2. — Sels fondus à l'état liquide (les résistances sont prises pour ordonnées).



1. Chlorate de potasse. — 2. Azotate de soude. — 3. Azotate de potasse. — 4. Azotate d'ammoniaque. — 5. Chlorure de zinc. — 6. 1 éq. KO, AzO^5 + 1 éq. NaO, AzO^5. — 7. 2 éq. AzH^4O, AzO^5 + 1 éq. KO, AzO^5 + 1 éq. NaO, AzO^5.

§ III. — Coefficients de frottement intérieur des sels fondus.

Recherche des coefficients de frottement. — Méthode et dispositions expérimentales. — Il y avait lieu d'examiner s'il existe entre la résistance des sels fondus et leur coefficient de frottement intérieur une relation analogue à celle que nous avons signalée pour l'eau (p. 350). Pour le reconnaître, j'ai entrepris la détermination du coefficient de frottement intérieur de ces corps, par la méthode de Poiseuille.

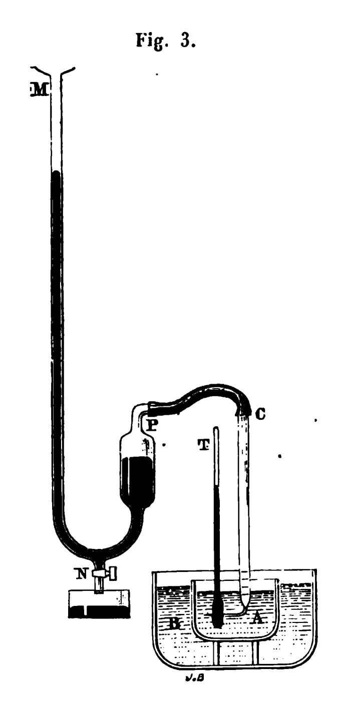
Le sel étudié était fondu dans une capsule de porcelaine A, entourée d'un bain du même sel B; on le portait à une température connue. Au-dessus de ce bain était disposé un tube de verre AC (*fig.* 3), terminé à sa partie inférieure par une extrémité très effilée et recourbée horizontalement, et dont l'autre extrémité communiquait par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc CP avec le récipient d'une machine pneumatique. On faisait un vide partiel, puis on immergeait dans le liquide l'extrémité inférieure A du tube de verre. Sous l'action de la différence des pressions extérieure et intérieure, le liquide entrait par l'extrémité effilée pour pénétrer dans le tube. Un baromètre faisait connaître la pression extérieure; la pression intérieure était indiquée par le manomètre de la machine. On observait au moyen d'un compteur les temps θ_1, θ_2, ... nécessaires au liquide pour franchir les intervalles d'une série de traits marqués à l'avance sur le tube. A mesure qu'un trait était dépassé, on enfonçait un peu le tube dans le bain, pour empêcher la solidification du liquide intérieur.

Après chaque expérience, on faisait sortir le liquide du tube par la pointe effilée, en comprimant l'air intérieur au moyen d'une pompe, puis on recommençait l'expérience pour une autre température.

Enfin on faisait avec le même tube une expérience de comparaison, en opérant de la même manière sur de l'eau distillée à la température ambiante.

Quand on avait affaire à l'azotate d'ammoniaque ou à un mélange contenant ce sel, on ne pouvait pas employer le même procédé, parce que l'azotate d'ammoniaque fondu

Fig. 3.



se décompose sous l'influence d'une diminution de pression. On employait alors le procédé inverse, qui consiste à fondre le sel introduit d'avance dans le tube effilé, et à l'expulser dans le bain extérieur par une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette pression était obtenue au moyen d'un grand manomètre à air libre MNP, dont la seconde branche communiquait par un caoutchouc PC avec le tube effilé (*fig.* 3). On versait par la

branche ouverte une certaine quantité de mercure dont la pression déterminait l'écoulement.

Calcul du coefficient de frottement. — On sait, d'après les expériences de Poiseuille, que la vitesse d'écoulement d'un liquide par un tube capillaire suffisamment long est :

1° Proportionnelle à l'excès de pression qui détermine l'écoulement;

2° Inversement proportionnelle à la longueur du tube capillaire;

3° Proportionnelle à la quatrième puissance du diamètre.

Si donc nous désignons par θ la durée de l'écoulement entre deux traits déterminés, par P l'excès de pression, par λ le coefficient de dilatation linéaire du verre et par d son coefficient de dilatation cubique, on voit que l'expression

$$A = \frac{P(1+\lambda t)^4}{1+\lambda t} \times \theta = P \times \theta(1+dt)$$

représentera la durée d'écoulement qu'on aurait observée pour le même liquide à la même température, si l'excès de pression avait été égal à l'unité et si le tube avait conservé les dimensions qu'il avait à 0°. Pour un même appareil, cette durée est proportionnelle au coefficient de frottement η du liquide.

Désignons par A' la valeur de la quantité analogue obtenue pour l'eau à la température ambiante t', avec le même tube et le même volume de liquide introduit, et par η' le coefficient de frottement intérieur de l'eau à la même température.

Nous aurons

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{A}{A'},$$

formule qui permettra de déterminer la quantité cherchée η.

On a adopté pour coefficient de dilatation du verre d le nombre $\frac{1}{38700}$, qui s'éloigne peu du coefficient de dilatation cubique des différents verres. Cette correction de température est du reste petite; on voit qu'elle n'atteint pas $\frac{1}{100}$ de la valeur de A. Il n'y a pas lieu de chercher à la faire plus exactement.

Vérification des lois de Poiseuille. — Je me suis assuré, en employant successivement avec le même sel des tubes de dimensions différentes, que les lois de Poiseuille sont applicables dans ces conditions. J'ai obtenu des résultats dont les écarts, pour une même température, ne dépassent pas ceux des observations faites avec le même appareil. Voici deux exemples de cette comparaison :

TABLEAU XXIII.

Dates.	Expériences sur le sel. Temp.	Pression.	Durée d'écoulement.	Expériences sur l'eau. Temp.	Pression.	Durée d'écoulement.	Frottements rapportés à l'eau à 15°.	réduits à une mê[me] temp.
	Azotate de soude.							
	°	c		°	c		*a*	*b*
18 avril 1884.	337	59,5	215	8,8	61,1	122	2,049	2,049
30 avril » .	334	48,2	328	14,0	47,5	160	2,153	2,001
	Mélange des azotates de potasse et de soude.							
3 mai 1884.	313	58,6	218	13,8	59,2	98	2,294	2,294
10 mai » .	314	52,3	47	14,0	54,1	21	2,238	2,281

L'avant-dernière colonne (a) donne les coefficients de frottement du sel rapportés à celui de l'eau à 15°. La dernière (b) donne ces coefficients réduits à une même température du sel par l'application de la formule qui lie les résistances du sel correspondant, dont les valeurs sont, comme nous le verrons plus loin, proportionnelles aux coefficients de frottement.

Mesure des densités. — J'ai aussi déterminé la densité des sels fondus en opérant par la méthode du flacon. On rem-

plissait de sel fondu jusqu'à un niveau marqué par un trait de repère une ampoule soufflée à l'extrémité d'un tube de verre et immergée dans un bain du même sel à une température connue. On déterminait le poids de sel contenu à l'intérieur et le poids d'eau remplissant l'ampoule jusqu'au même niveau, et l'on calculait la densité en tenant compte de la dilatation de l'enveloppe.

Résultats. — Comparaison des résistances et des coefficients de frottement. — Le Tableau XXIV renferme les résultats de ces diverses mesures. La quatrième colonne indique les rapports $\frac{\eta}{K}$ du coefficient de frottement à la résistance pour la même température. Les températures auxquelles ont été faites les expériences sur le frottement ne coïncident pas toujours avec celles qui correspondent aux mesures de résistance. On a simplement déterminé, par interpolation entre deux résultats d'expériences consécutifs, la valeur des résistances à comparer aux frottements intérieurs.

TABLEAU XXIV.

Températures.	Coefficients de frottement η.	Résistances K.	Rapports $\frac{\eta}{K}$.
	Chlorate de potasse.		
	Équivalent : $e = 122,64$,	Densité : $\delta = 1,964$ à 359°.	
359°	2,559	4,19	0,611
	Azotate de potasse.		
	$e = 101,14$,	$\delta = 1,862$ à 340°.	
334°	1,836	1,585	1,158
340	1,748	1,514	1,155
358	1,515	1,266	1,197

Températures.	Coefficients de frottement η.	Résistances K.	Rapports $\frac{\eta}{K}$.
Azotate de soude.			
$e = 85$, $\delta = 1,898$ à 322°.			
305°	2,654	2,179	1,218
320	2,376	1,900	1,251
329	2,203	1,801	1,223
340	2,008	1,670	1,202
355	1,781	1,511	1,179
1éq azotate de potasse + 1éq azotate de soude.			
$\delta = 1,897$ à 341°.			
232°	4,041	2,160	1,871
242	3,787	1,990	1,903
266	3,224	1,623	1,986
287	2,771	1,382	2,005
304	2,394	1,264	1,894
313	2,294	1,191	1,926
332	1,881	1,030	1,826
348	1,712	0,8907	1,922
359	1,603	0,8500	1,886
Azotate d'ammoniaque.			
$e = 80$, $\delta = 1,402$ à 175°.			
162°	2,477	2,794	0,887
185	1,980	2,183	0,907
2éq azotate d'ammoniaque + 1éq azotate de potasse + 1éq azotate de soude.			
$\delta = 1,743$ à 164°.			
138°	7,251	4,930	1,471
172	5,616	3,690	1,522
Chlorure de zinc.			
$e = 68,5$, $\delta = 2,581$ à 295°.			
262°	50,9	4,259	11,95
301	34,7	3,058	11,35

Conclusions. — Cette comparaison conduit aux conclusions suivantes :

1° La résistance spécifique demeure pour chaque sel, aux différentes températures, proportionnelle au coefficient de frottement intérieur. Cette loi se vérifie aussi bien qu'on pouvait l'espérer, si l'on tient compte du degré d'exactitude des mesures. Les nombres contenus pour chaque sel dans la quatrième colonne ne présentent entre eux que des différences assez faibles. Ces variations ne vont pas en s'accumulant toujours dans le même sens, mais elles sont du même ordre de grandeur entre deux nombres consécutifs et entre deux nombres pris aux extrémités de la même liste. Il s'agit donc bien d'écarts accidentels tenant aux imperfections des expériences.

2° Il ne paraît exister aucune relation simple entre le coefficient de frottement et la conductibilité rapportée, soit à l'unité de volume, soit à l'équivalent chimique, quand on compare les divers sels entre eux. Ainsi, quand l'électrolyse se produit dans un milieu déterminé, la résistance électrique suit les variations du frottement intérieur de ce milieu. Mais, quand on passe d'un milieu à un autre différemment constitué, cette différence de constitution apporte au phénomène de la résistance une complication nouvelle.

§ IV. — Sels à l'état solide.

Résultats. — Mes expériences ont porté sur les sels qui avaient déjà été étudiés à l'état liquide. J'ai employé concurremment dans cette recherche la troisième (première Partie, p. 259) et la quatrième méthode (p. 270), suivant la grandeur des résistances à mesurer. Quelques-uns des résultats relatifs au chlorure de zinc ont été obtenus par la deuxième méthode (p. 252).

Le Tableau XXV donne les résultats de ces expériences :

Tableau XXV.

Chlorate de potasse.

$$\log K = 18,366 - 0,040735 \times t + 0,0000068645 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
°		°	
352	$0,0798 \times 10^6$	239	1060×10^6
346	0,124	218	6640
328	0,520	195	$0,0486 \times 10^{12}$
306	3,18	185	0,114
288	17,4	166	0,621
267	96,4	145	3,74
255	266	»	»

Azotate de soude.

$$\log K = 13,713 - 0,02948 \times t - 0,000001729 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
°		°	
289	$0,0646 \times 10^6$	144	2690×10^6
275	0,245	132	6040
264	0,644	127	9330
250	1,53	119	$0,0174 \times 10^{12}$
238	4,53	109	0,0301
218	17,8	92	0,107
197	68,8	84	0,182
186	112	71	0,391
169	432	52	1,51

Azotate de potasse.

Au-dessus de 130°... $\log K = 9,793 - 0,006348 \times t - 0,00003818 \times t^2$

Au-dessous de 106°... $\log K = 13,525 - 0,03382 \times t + 0,000008996 \times t^2$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
°		°	
320	$0,00710 \times 10^6$	142	130×10^6
312	0,0131	130	210
301	0,0274	118	920
290	0,0604	113	2590
274	0,153	110	5370
259	0,413	106	$0,0110 \times 10^{12}$
243	1,02	100	0,0176
231	1,95	85	0,0516
218	3,84	72	0,137
205	7,50	62	0,279
194	12,6	52	0,613
180	24,8	38	1,79
164	53,0	30	3,21
152	87,9	»	»

$1^{éq}$ *azotate de potasse* + $1^{éq}$ *azotate de soude.*

$$\log K = 10{,}793 - 0{,}04001 \times t + 0{,}00002625 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
212°......	2920	113°......	$4{,}02 \times 10^6$
202......	6050	89.....	29,1
195......	9920	74......	96,1
177......	$0{,}0322 \times 10^6$	63......	238
151......	0,214	46......	1050
137......	0,637	37......	2410

Azotate d'ammoniaque.

$$\log K = 8{,}781 - 0{,}04129 \times t + 0{,}000002570 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
130°......	2840	79°......	$0{,}344 \times 10^6$
122......	6050	70......	0,866
113......	$0{,}0148 \times 10^6$	61......	1,87
103......	0,0357	44......	9,23
88.......	0,147	»	»

$2^{éq}$ *azotate d'ammoniaque* + $1^{éq}$ *azotate de potasse* + $1^{éq}$ *azotate de soude.*

$$\log K = 11{,}863 - 0{,}09933 \times t + 0{,}0002392 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
125°......	1530	92°......	$0{,}0593 \times 10^6$
117......	3300	80......	0,272
108......	8280	71......	1,04

Chlorure de zinc.

$$\log K = 13{,}268 - 0{,}07304 \times t + 0{,}0001112 \times t^2.$$

Températures.	Résistances en ohms.	Températures.	Résistances en ohms.
240°......	139	114°......	$2{,}38 \times 10^6$
216......	462	105......	6,68
193......	2230	91......	34,3
171......	$0{,}0107 \times 10^6$	78......	173
149......	0,0689	59......	2370
140......	0,146	»	»

Discussion des résultats. — 1° Si l'on rapproche les nombres relatifs aux températures les plus voisines du point de fusion pour le même sel à l'état solide et à l'état liquide, on observe que la résistance des sels solides est en

général plusieurs milliers de fois plus grande que celle des mêmes corps à l'état liquide. C'est ce que montre le Tableau suivant :

TABLEAU XXVI.

Désignation des sels.	Sels solides. Températures.	Sels solides. Résistances en ohms.	Sels liquides. Températures.	Sels liquides. Résistances en ohms.
Chlorate de potasse.........	352°	79800	359°	4,19
Azotate de soude............	289	64600	300	2,27
Azotate de potasse..........	320	7100	329	1,66
$KO, AzO^5 + NaO, AzO^5$.....	212	2920	219	2,40
Azotate d'ammoniaque.......	130	2840	154	3,09
$2(AzH^4O, AzO^5) + KO, AzO^5 + NaO, AzO^5$.............	125	1530	140	4,86
Chlorure de zinc............	240	139	258	4,47

La comparaison directe n'a pas été poussée jusqu'au point de fusion même, parce que la solidification des sels fondus n'est pas instantanée, mais progressive. La signification des mesures n'est précise qu'au moment où le sel a pris tout entier le même état. Toutefois les températures consignées dans ce Tableau sont assez rapprochées, et les résistances assez différentes pour ne laisser aucun doute sur l'énorme discontinuité du phénomène. Les effets de ce changement d'état sont moins tranchés pour les mélanges de sels que pour les sels purs. Ils sont très peu accentués pour le chlorure de zinc, corps qui devient sensiblement pâteux avant de se solidifier entièrement.

2° Quand on rapproche les résistances des divers sels aux mêmes températures, on trouve des écarts considérables. Nous donnons dans le Tableau suivant les résistances de ces corps par les températures 100°, 200° et 300°. Ces nombres ont été obtenus par interpolation entre deux expériences consécutives.

TABLEAU XXVII.

Désignation des sels.	Résistances à 100°.	à 200°.	à 300°.
ılorate de potasse............	»	31500×10^6	$5,60 \times 10^6$
zotate de soude..............	58900×10^6	56,7	»
zotate de potasse............	17600	9,47	0,0294
O, AzO^5 + NaO, AzO^5.......	11,8	0,00697	»
zotate d'ammoniaque.........	0,0471	»	»
(AzH^4O, AzO^5) + KO, AzO^5 + NaO, AzO^5...............	0,0211	»	»
hlorure de zinc..............	12,0	0,00138	»

D'après cette comparaison, l'azotate de potasse est de 4 fois à 34 fois moins résistant que l'azotate de soude (¹).

Les résistances de l'azotate d'ammoniaque sont de l'ordre des millionièmes par rapport à celles des autres azotates. Le chlorure de zinc conduit de 5000 fois à 40000 fois mieux que l'azotate de soude. Le chlorate de potasse est au contraire 500 fois plus isolant que ce même azotate.

Les mélanges des azotates entre eux sont beaucoup plus conducteurs que ces sels eux-mêmes. Ainsi le mélange des azotates de potasse et de soude conduit de 200 fois à 1500 fois mieux que le premier de ces sels (²), et de 5000 fois à 8000 fois mieux que le second. Les résistances du mélange des trois azotates sont encore plus faibles que celles de l'azotate d'ammoniaque.

On sait que les azotates purs forment des cristaux volumineux et parfaitement nets, tandis que leurs mélanges se solidifient sous forme d'une masse blanche d'apparence amorphe, élastique, difficile à casser, formée vraisemblablement de très petits éléments cristallins des différents

(¹) A la température 130°, le rapport des résistances de ces deux sels est 34,2. Il est plus faible aux températures inférieures, en raison de la discontinuité présentée par la résistance de l'azotate de potasse, dont nous parlons ci-après.

(²) A 130° le rapport est 192.

sels. Nous avons déjà vu que le soufre prismatique, en se dévitrifiant, devient plus conducteur.

Il paraît résulter de ces faits que le groupement des molécules en cristaux volumineux serait particulièrement défavorable à la transmission de l'électricité, tandis qu'elle trouverait un passage relativement facile à travers un amas d'éléments cristallins ou non, enchevêtrés dans tous les sens.

3° L'azotate de potasse présente une anomalie particulière. Sa résistance, qui va en augmentant régulièrement quand on le laisse refroidir jusqu'à 130° environ, subit entre cette température et celle de 106° un accroissement brusque très sensible. Cette modification de la résistance se produit principalement au-dessous de 120° pendant le refroidissement ; l'augmentation de résistance reprend ensuite sa marche régulière.

Quand on procède au contraire par échauffement progressif, c'est à une température supérieure à 125° que le changement inverse se produit. Il en résulte que les nombres relatifs aux températures comprises entre 106° et 130° n'ont aucune fixité. Il a fallu prendre, pour représenter les résistances de l'azotate de potasse, deux formules différentes. L'une s'applique aux températures inférieures à 106°, l'autre aux températures supérieures à 130°. La première formule conduirait pour la résistance à 130° à la valeur

$$1910 \times 10^6,$$

tandis que l'expérience donne

$$210 \times 10^6.$$

Le rapport du premier de ces nombres au second est

$$9,10.$$

D'autre part, l'expérience fournit, pour la résistance à 106°,

$$11000 \times 10^6,$$

tandis que la seconde formule donnerait

$$491 \times 10^6.$$

Le rapport de ces nombres est

$$22,4.$$

Ces variations paraissent être dues au dimorphisme de l'azotate de potasse qui présente des formes cristallines différentes aux températures ordinaires et aux températures élevées.

CHAPITRE IV.

RÉSISTANCES DU VERRE ET DE LA PORCELAINE.

§ I. — Historique.

La résistance électrique du verre a été l'objet de recherches très nombreuses. Cavendish ([1]) et Riess ([2]) ont montré par diverses expériences que le verre devient conducteur quand on l'échauffe.

En 1853, M. Becquerel ([3]) a signalé cette conductibilité à partir de 300°. En 1854, M. Beetz ([4]) la constatait à partir de 220°, au moyen d'un tube de verre dans les parois duquel étaient soudés deux fils de platine.

A la même époque, M. Buff ([5]) cherchait à en apprécier la grandeur entre 200° et 400°, en mesurant par une boussole des tangentes le courant transmis à travers l'épaisseur d'un tube de verre compris entre deux masses de mercure. Il constatait que la conductibilité va en croissant quand la température s'élève, et il observait en même temps pour une même température une diminution pro-

---

([1]) Cavendish, *Franklin exp. and obs.*, 5ᵉ édit., Londres, 1774, p. 411.
([2]) Riess, *Reibungsel*, t. I, p. 44.
([3]) Becquerel, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 905; 1853.
([4]) Beetz, *Pogg. Ann.*, t. XCII, p. 452; 1854.
([5]) Buff, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 257; 1854

gressive de l'intensité du courant, qu'il attribuait à la polarisation.

M. Beetz [1], en 1874, mesurait la conductibilité de plusieurs échantillons de verre aux températures élevées, en leur donnant la forme de plaques dépolies qui reposaient sur un bain d'alliage Rose. Il surmontait son disque d'un cylindre de verre creux, à l'intérieur duquel il mettait une seconde masse du même alliage. Il comparait au moyen d'un galvanomètre la résistance du verre à une autre résistance 100 fois plus petite.

Sir W. Thomson [2] a constaté, au moyen de son électromètre à quadrants, qu'une lame de verre comprise entre des plaques métalliques de natures différentes laisse passer de l'électricité, même au-dessous de 50°, et que des phénomènes de polarisation se développent aux surfaces de contact.

M. Perry [3] a mesuré la conductibilité du verre au moyen d'un ballon recouvert de feuilles d'étain et contenant un liquide. Ce ballon était terminé par un tube capillaire fermé à la lampe et laissant passer un fil métallique. On charge cet appareil comme un condensateur, avec un électrophore, puis on observe, au moyen d'un électromètre, la vitesse de diminution de la différence de potentiel à chaque température. M. Perry représente les résultats de ses expériences par la formule

$$K = ca^{t-166},$$

où K désigne la conductibilité, a et c des constantes. Cette méthode ne paraît pas susceptible d'une grande précision. Les dimensions du conducteur sont mal définies et le pou-

---

(1) Beetz, *Pogg. Ann. Jubelband*, p. 23; 1874.
(2) S.-W. Thomson, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIII, p. 463; 1875.
(3) Perry, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIII, p. 468; 1875.

voir inducteur change avec la température suivant une loi inconnue.

M. Th. Gray [1] a étudié la résistance du verre en faisant passer à travers des tubes à essais le courant d'une pile de Daniell, et en recevant ce courant dans un galvanomètre très résistant [2]. Il s'est servi aussi, pour quelques déterminations, de l'électromètre à quadrants de Thomson; mais il préfère la méthode du galvanomètre dont il considère les indications comme indépendantes de la capacité électrostatique de l'appareil. Cette assertion ne serait exacte que si le pouvoir diélectrique du verre demeurait invariable à une même température, ce qui est loin d'être vrai. Le pouvoir diélectrique varie, en réalité, après la fermeture du circuit pendant un temps dépendant de la résistance et qui, pour le verre, atteint généralement plusieurs minutes. Il varie au point de changer du triple au simple, l'intensité du courant. M. Gray faisait passer le courant pendant une minute, ce qui est loin d'être suffisant pour atteindre une capacité constante.

Ses expériences ont porté sur des échantillons de verre de différentes provenances et sur la porcelaine. Toutefois, sa méthode galvanométrique ne lui permettrait pas, en général, d'étendre ses résultats jusqu'aux basses températures. Il s'est préoccupé de trouver des relations entre la densité et la composition chimique du verre et sa résistance électrique. Il donne des formules de trisilicates qui lui paraissent correspondre à la résistance maxima. L'extrême complication chimique du verre et la grande variabilité de sa composition et de sa structure ne permettent

---

(1) Th. Gray, *Phil. Mag.*, 5e série, t. X, p. 226; 1880. — *Proceed. of the Royal Society*, t. XXXIV, p. 199; 1882. — *Ibid.*, mai 1884.

(2) M. Gray n'avait encore publié que son premier Mémoire au moment où je faisais mes expériences sur le verre. Je n'ai eu connaissance du second qu'après avoir publié aux *Comptes rendus*, en juillet 1882, le résumé de mon travail sur ce point.

guère d'espérer qu'on puisse établir sur ce point des règles très précises.

M. Gray a remarqué que des tubes de verre portés à 300°, puis refroidis, ont éprouvé des changements de résistance variables d'un échantillon à l'autre. Il n'aperçoit pas la cause de ces variations irrégulières, qu'il met sur le compte d'un changement de structure lent se produisant aux températures ordinaires. Nous établirons par un ensemble d'expériences que ces phénomènes doivent, en réalité, être attribués à la trempe inégale reçue par les divers échantillons au moment de leur fabrication. Il faut toujours avoir soin, pour obtenir des résultats concordants, de faire disparaître cette trempe par un recuit plus ou moins prolongé, ce phénomène pouvant faire varier la conductibilité dans le rapport de 11 à 1.

M. Warburg [1], sans entreprendre de nouvelles recherches sur la conductibilité du verre, a étudié l'électrolyse de ce corps aux températures élevées. Il a reconnu que, vers 300°, le verre laisse d'abord passer des courants intenses qui vont rapidement en s'affaiblissant. Ce phénomène, autrefois observé par Buff et attribué par lui à la polarisation, est dû en réalité à la formation par électrolyse d'une couche isolante de silice à la surface du verre. L'auteur démontre, par une série d'expériences fort ingénieuses, l'existence de cette couche siliceuse. Ce phénomène n'intervient pas du reste aux températures beaucoup plus basses où j'ai eu occasion d'étudier la conductibilité du verre. La résistance est telle à ces températures que les courants transmis ne peuvent en aucune façon donner lieu à une électrolyse appréciable.

---

(1) WARBURG, *Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellsch. zu Freiburg i B.*, vol. XI, p. 2; 1884.

§ II. — Résistances des différents verres et de la porcelaine.

Résultats relatifs aux verres. — J'ai appliqué à l'étude de la conductibilité des différents verres la quatrième méthode (première Partie, p. 270 et 279), reposant sur la mesure des quantités. Cette méthode permet de pousser l'étude du verre jusqu'aux plus basses températures. Le Tableau suivant fait connaître les résultats de cette recherche pour trois échantillons de verre empruntés à trois classes différentes :

1° Le verre blanc ordinaire, à base de soude et de chaux, contenant peu de potasse ;

2° Le verre de Bohême, riche en potasse ;

3° Le verre à base de plomb.

TABLEAU XXVIII.

Températures.	Verre de Bohême. — Densité : 2,431.	Verre ordinaire. — Densité : 2,539.	Cristal. — Densité : 2,933
°	ohms	ohms	ohms
105....	»	»	$11,6 \times 10^{12}$
100....	»	»	16,6
90....	»	»	39,6
80....	»	»	98,0
70....	»	»	288
60....	»	$0,784 \times 10^{12}$	988
50....	$0,299 \times 10^{12}$	2,39	3420
45....	0,509	4,34	6650
40....	0,811	8,46	»
30....	2,20	27,4	»
20 ...	6,62	91,0	»
10....	18,6	284	»
0....	59,0	990	»
— 5....	109	1730	»
— 10....	191	3530	»
— 15....	330	6330	»
— 17....	»	7970	»

Discussion des résultats. — 1° La résistance croît très vite quand la température s'abaisse. Elle passe du simple

au double pour une variation de température de 6° à 9°. Cette variation est généralement plus lente aux températures élevées qu'aux températures basses.

2° Le verre de Bohême étudié est de 5 à 20 fois plus conducteur que le verre ordinaire.

Le cristal est au contraire de 1200 à 1500 fois plus isolant que ce dernier. La résistance est toujours très grande pour tous les verres à base de plomb que j'ai eu occasion d'observer.

3° Quand on opère sur deux échantillons d'un verre de même origine, les résultats ne diffèrent pas plus entre eux que les résultats fournis par un même tube, pourvu que ces échantillons n'aient subi aucune trempe ou aient été soigneusement recuits. Quand la composition se modifie, on voit, en général, la résistance augmenter, si l'on passe d'un verre à un autre de la même classe et de densité plus forte, sans toutefois qu'on puisse donner cette règle comme absolue.

4° On peut se faire une idée de la grandeur des plus fortes résistances ainsi mesurées, en remarquant que la résistance spécifique du verre ordinaire à — 17° représente à peu près deux fois celle d'un fil de cuivre de 1^{mmq} de section allant de la Terre à Sirius.

Porcelaine. — Les résultats relatifs à la porcelaine sont contenus dans le Tableau XXIX.

TABLEAU XXIX.

Températures.	Résistances.	Températures.	Résistances.
210°	$0,00651 \times 10^{12}$	120°	$3,44 \times 10^{12}$
200	0,0134	110	7,47
190	0,0255	100	16,1
180	0,0521	90	38,5
170	0,115	80	93,6
160	0,212	70	224
150	0,416	60	751
140	0,781	50	2150
130	1,61		

Les résistances de la porcelaine sont donc du même ordre que celles des verres très résistants à base de plomb.

Formules. — Les formules suivantes représentent les résultats que nous venons d'exposer :

Verre de Bohême......	$\log K = 13,78300 - 0,049530 \times t + 0,0000711 \times t^2$
Verre ordinaire........	$\log K = 15,00507 - 0,052664 \times t + 0,00000373 \times t^2$
Cristal................	$\log K = 19,22370 - 0,088014 \times t + 0,00028072 \times t^2$
Porcelaine.............	$\log K = 17,73408 - 0,051969 \times t + 0,000072133 \times t^2$

§ III. — Influence de la trempe.

Disposition de l'expérience. — La résistance d'un échantillon de verre ne reste invariable que s'il conserve rigoureusement le même état moléculaire. Toute modification de cet état entraîne des altérations notables dans les propriétés électriques.

Mes expériences à ce sujet ont porté sur le verre ordinaire et sur le cristal trempés. Les échantillons observés étaient de petits gobelets cylindriques ou légèrement coniques, de 5^{cm} à 6^{cm} de hauteur [1]. Après une première série de mesures, on les chauffait dans un bain de sable pendant un certain temps à une température variable, puis on les laissait se refroidir lentement, et l'on répétait sur ces objets une nouvelle série de mesures aux mêmes températures que la première. Comme on ne se préoccupe pas ici de déterminer la résistance en valeur absolue, nous pouvons prendre pour mesure le temps nécessaire pour charger le condensateur à un potentiel déterminé.

---

[1] Je dois ces objets à l'obligeance de MM. les Directeurs de la Compagnie des Verres trempés, à Choisy-le-Roi.

Résultats. — 1° La trempe diminue dans un rapport considérable la résistance électrique des différents verres.

Le Tableau XXX se rapporte à un échantillon de verre trempé, à base de chaux, que l'on a recuit pendant six heures à 500°.

TABLEAU XXX.

Force électromotrice : $3^{\text{volts}},00$.

Températures.	Durées de la charge en $\frac{\text{min.}}{100}$. avant le recuit a.	après le recuit b.	Rapport $\frac{b}{a}$.
35°	168	380	2,26
40	92	210	2,28
45	53	119	2,25
50	31	70	2,26
55	19	44	2,32
60	11,5	27	2,35
65	7,5	17	2,27
70	5	11	2,20
75	3	7	2,33
80	2	4,5	2,25

Ainsi, par suite du recuit, la résistance primitive a été multipliée par 2,3.

Pour le cristal trempé les variations sont encore plus frappantes.

Le Tableau XXXI est relatif à deux échantillons de cristal : l'un trempé, l'autre non trempé, provenant de la même cuite et du même creuset, et recuits ensemble dans les conditions précédentes.

TABLEAU XXXI.

Force électromotrice : $100^{volts},00$.

Températures.	Durées de la charge en $\frac{min.}{100}$. Cristal trempé — avant le recuit a.	après le recuit b.	Rapport $\frac{b}{a}$.	Durées de la charge en $\frac{min.}{100}$. Cristal non trempé — avant le recuit a'.	après le recuit b'.	Rapport $\frac{b'}{a'}$.
110°	32	360	11,2	310	276	0,89
115	19	209	11,0	174	161	0,93
120	12	130	10,8	104	97	0,93
125	7,5	77	10,3	65	58	0,89
130	4,5	48	10,7	40	36	0,90
135	»	30	»	24	22	0,92
140	»	19	»	15	14	0,93
145	»	12	»	10	9	0,90
150	»	7,5	»	6	5,5	0,92

Tandis que la résistance est devenue onze fois plus grande pour le cristal trempé, elle est restée presque stationnaire et a même légèrement diminué pour le cristal non trempé, comme si ce dernier avait pris une trempe très légère par suite de son échauffement.

D'autre part, les résistances des deux échantillons sont devenues peu différentes après le recuit. La différence assez légère qu'on observe encore tient à ce que les parois de l'échantillon trempé étaient un peu plus épaisses que celles de l'autre ([1]).

([1]) Les éléments suivants sont entrés dans la composition de ce cristal :

	Parties.
Silice	100
Minium	62
Nitrate de potasse	9
Potasse	20
Soude	10
Bioxyde de manganèse	0,090
Arsenic	0,100

2° Un recuit modéré capable de faire disparaître partiellement l'élasticité due à la trempe ne détruit qu'en partie son action sur la résistance électrique. Le Tableau XXXII fait connaître les résultats des expériences sur un échantillon de cristal trempé qui a été porté à 260° dans un premier recuit, puis chauffé de nouveau à 450° et maintenu pendant deux heures à cette température.

TABLEAU XXXII.

Températures.	Avant le recuit: 1re série a.	2e série b.	Rapport $\frac{b}{a}$.	Chauffé à 260° c.	Rapport $\frac{c}{a}$.	Chauffé à 450° d.	Rapport $\frac{d}{a}$.
90°	130	133	1,02	245	1,88	»	»
95	78	79	1,01	140	1,79	»	»
100	46	48	1,04	81	1,76	355	7,7
105	27,5	28	1,02	50	1,82	210	7,6
110	17	18	1,06	29,5	1,74	122	7,2
115	10,5	11	1,05	18,5	1,76	72	6,9
120	6,5	7	1,08	12	1,85	45	6,9
130	»	»	»	4,5	»	19	»

Entre les deux premières séries il n'y a pas eu de recuit. La résistance est demeurée sensiblement invariable. La légère augmentation de résistance signalée, si elle n'est pas due entièrement aux erreurs d'observation, peut être attribuée à un premier recuit très faible, le vase ayant été une première fois chauffé à 120° dans l'expérience. Après l'échauffement à 260°, on observe au contraire un accroissement notable de la résistance, qui prend en moyenne 1,8 fois sa valeur primitive. Après l'échauffement à 450°, la résistance s'est accrue dans le rapport beaucoup plus grand de 1 à 7,2.

3° La résistance d'un verre récemment recuit continue d'augmenter lentement pendant quelque temps, comme s'il se rapprochait peu à peu d'un état d'équilibre définitif.

Les résultats suivants concernent un vase de cristal primitivement trempé, puis recuit le 28 novembre 1882, à 400°.

TABLEAU XXXIII.

Températures.	1re série, 29 nov. *a*.	2e série, 29 nov. *b*.	3e série, 30 nov. *c*.	4e série, 7 décembre *d*.	Rapport $\frac{d}{a}$.
105°	59	63	»	92	1,56
110	36	38	41	54	1,50
116	20	21	22	29,5	1,47
120	13	14	15	20	1,54

Au bout de neuf jours, la résistance du vase recuit s'est donc accrue de la moitié de sa valeur initiale, le travail moléculaire ayant continué de s'effectuer.

4° La résistance d'un verre trempé ou non qui n'a pas été chauffé depuis longtemps demeure invariable. En ce qui concerne les verres non trempés, ce fait est établi par la concordance des résultats obtenus sur les diverses variétés de verre.

Le Tableau XXXIV donne les résultats fournis par un même vase de cristal trempé, à cinquante-deux jours d'intervalle.

TABLEAU XXXIV.

Températures.	1re série, 11 déc. 1882.	2e série, 1er fév. 1883.
90°	73	70
95	42	42
100	26	25
105	16	16
110	10	10
115	6	6,5
120	4	4

De l'ensemble des résultats fournis par cette partie de mes recherches, on peut conclure au point de vue pratique que les meilleurs isolateurs en verre sont donnés par les verres à base de plomb, et qu'il conviendra de recuire avec beaucoup de soin les pièces qui constituent ces isolateurs.



Fig. 4. — Courbes à ordonnées logarithmiques.

1. Soufre liquide, n° 1. — 2. Soufre liquide, n° 4. — 3. Soufre liquide, n° 8. — 4. Soufre prismatique solide. — 5. Soufre solide partiellement mou. — 6. Phosphore liquide. — 7. Phosphore solide. — 8. Eau distillée, la plus isolante. — 9. Eau distillée, n° 2. — 10. Eau ordinaire de la ville. — 11. Glace de l'eau, n° 2. — 12. Glace de l'eau de la ville. — 13. Chlorate de potasse fondu. — 14. Azotate de soude fondu. — 15. Azotate de potasse fondu. — 16. Azotate d'ammoniaque fondu. — 17. Chlorure de zinc fondu. — 18. 1 éq. KO, AzO^5 + 1 éq. NaO, AzO^5 fondu. — 19. 2 éq. AzH^4O, AzO^5 + 1 éq. KO, AzO^5 + 1 éq. NaO, AzO^5 fondu. — 20. Chlo-

Qu'il me soit permis, en finissant, d'adresser ici mes remerciements à M. le professeur Jamin pour l'accueil bienveillant que j'ai reçu dans son Laboratoire et les encouragements qu'il a bien voulu me donner; à MM. Lippmann, Bouty et Blondlot, dont les bons conseils ne m'ont jamais fait défaut pendant toute la durée de mon travail.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° J'ai cherché à déterminer quelles sont les méthodes les plus convenables pour la mesure des résistances des divers ordres de grandeur, et quelles limites il convient d'assigner à l'emploi de chacune d'elles. J'ai employé à ces recherches quatre méthodes différentes. Les deux premières dérivées du principe posé par M. Lippmann sont applicables aux liquides peu résistants. Elles reposent sur la comparaison des différences de potentiel développées dans un même circuit entre les extrémités des conducteurs dont on compare les résistances. La troisième, applicable aux solides et aux liquides de résistances moyennes, repose sur l'égalisation des potentiels en deux points d'un même circuit pris à l'intérieur et à l'extérieur de la pile. La quatrième, qui convient aux corps très résistants, est basée sur la mesure de la durée nécessaire au passage d'une quantité déterminée d'électricité à travers le corps soumis à l'expérience.

2° La résistance de tous les corps que j'ai étudiés décroît quand la température s'élève.

3° Le phénomène de la solidification est accompagné en général d'un acroissement de résistance très considérable. La résistance primitive devient de 80 à 20000 fois plus grande au moment de ce changement d'état. Cette modification est moins accentuée pour les corps qui se solidi-

fient en passant par l'état pâteux, comme on l'a vu pour le soufre mou et pour le chlorure de zinc.

4° La valeur de la résistance électrique subit d'un corps solide à un autre des variations très grandes qui peuvent constituer un caractère tranché, propre à distinguer ces corps les uns des autres.

5° La structure des corps solides a une influence marquée sur la valeur de leur résistance. Il paraît résulter de l'étude du soufre et de l'étude des sels et de leurs mélanges que la forme cristalline est particulièrement défavorable au passage de l'électricité, et que les solides formés de très petits éléments, cristallins ou non, confusément groupés, présentent une conductibilité plus grande.

6° Le phénomène de la trempe se manifeste en particulier dans les différents verres par un accroissement notable de la conductibilité, comme si, en augmentant l'élasticité de la substance, on la rendait plus apte à transmettre l'électricité. Le soufre mou est de même plus conducteur que le soufre cristallisé.

7° Il existe entre la résistance électrique et le coefficient de frottement intérieur des liquides étudiés une relation intime. Ces deux quantités demeurent proportionnelles pour un même corps, en ce qui concerne l'eau et les sels fondus.

8° L'observation de la résistance constitue un moyen plus sensible que les procédés chimiques pour contrôler la pureté de certains liquides et, en particulier, de l'eau distillée.

9° Toutes les altérations allotropiques qui se produisent dans les liquides sont signalées par des changements notables dans la conductibilité. C'est ce qu'a montré en particulier l'étude du soufre liquide.

RECHERCHES SUR LA VÉGÉTATION;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

La Synthèse chimique a réussi à réaliser, par le seul jeu des forces mécaniques dont nous disposons, la combinaison artificielle du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote; elle a formé les principes hydrocarbonés les plus simples et les plus importants, tels que les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers et les corps gras, les aldéhydes, les acides, les alcalis : nul d'ailleurs ne doute aujourd'hui que tous les autres composés organiques ne soient reproduits, un jour ou l'autre, par l'art des Laboratoires. Ces progrès, longtemps réputés impossibles, puis contestés au début dans leur portée ou dans leur réalité même, sont définitivement accomplis et acquis à la science.

Mais la fabrication des principes immédiats qui constituent la trame des êtres vivants s'y accomplit dans des circonstances fort différentes, en apparence du moins, de celles que nous faisons intervenir dans nos synthèses. Elle a lieu dès la température ordinaire, au sein de l'eau ou de tissus imprégnés d'eau, sans l'intervention sensible de réactions énergiques. Bref, l'étude de cette formation constitue une question nouvelle, non moins importante que celle qui a été déjà résolue, et dont l'examen est lié étroitement avec la connaissance des conditions de l'entretien de la vie et de sa production même. Aussi, dès 1860, après avoir posé le problème de la Synthèse chimique et exposé les méthodes générales par lesquelles on peut l'aborder, dans ma *Chimie organique fondée sur la Synthèse*, j'ai signalé en même temps toute l'importance de la Synthèse physiologique (t. II, p. 789 et suivantes); je veux dire la Synthèse

opérée dans des conditions compatibles avec les phénomènes naturels de la vie, et mieux encore, dans les conditions mêmes qui président à ces phénomènes.

Les ressources expérimentales m'avaient manqué jusqu'ici pour suivre d'une façon méthodique la discussion de ces idées. En effet, une semblable étude ne peut être exécutée dans l'intérieur d'un Laboratoire de Chimie et au milieu d'une grande ville, telle que Paris ; car elle exige la culture de champs d'expériences d'une certaine étendue; ce sont là des ressources que les chimistes qui s'occupent de Science pure n'ont guère eu à leur disposition jusqu'à ce jour. Enfin j'ai réussi dans ces dernières années à obtenir du Parlement et du Ministre de l'Instruction publique les locaux et le matériel indispensables pour entreprendre ce nouvel ordre de recherches. Un emplacement a été mis à ma disposition, sur des terrains dépendant de l'ancien château de Meudon, ruiné à la fin de la guerre de 1870.

On sait que les débris de ce château, ses dépendances, sa terrasse et son parc avaient été affectés, en 1879, par une loi, à l'Observatoire d'Astronomie physique, dirigé par M. Janssen. Un domaine contigu, désigné sous le nom de la Glacière et couvrant une surface de quatre hectares et demi, était demeuré abandonné depuis treize ans, lorsqu'un décret rendu en janvier 1883 l'a affecté à son tour à la fondation d'une Station de chimie végétale, annexée à la chaire de Chimie organique du Collège de France, chaire dont je suis titulaire depuis 1865. Quelques hectares boisés ont été adjoints à cette Station, comme complément nécessaire.

Sur ces terrains en friche, on a construit d'abord un Laboratoire de recherches, à l'usage du professeur, et une tour haute de 28 mètres, destinée à poursuivre des expériences relatives à l'électricité atmosphérique et à son influence sur la végétation; puis une École de Chimie, qı termine actuellement.

En même temps les terrains ont été remis en culture, de façon à y réaliser l'ensemencement et le développement de deux cents espèces de plantes annuelles environ et d'une cinquantaine d'espèces ligneuses, le tout coordonné en vue des expériences actuelles et futures.

Tandis que l'installation et l'outillage de la Station se poursuivaient, et malgré les difficultés de toute organisation nouvelle, j'ai abordé aussitôt un certain nombre de recherches, dirigées suivant un plan régulier; j'ai commencé par examiner la fixation de l'azote par le sol et par les végétaux, la formation des acides, des sucres et des corps gras dans les plantes, ainsi que la marche générale de la végétation. Dans ces recherches, j'ai procédé par l'étude exacte d'une série de cas particuliers, de façon à obtenir des résultats numériques, susceptibles de fournir une base solide aux déductions générales.

Précisons davantage les problèmes dont j'ai commencé dès à présent l'examen.

L'étude de la fixation de l'azote et du carbone par les végétaux m'a surtout préoccupé. Parlons d'abord de l'azote.

L'azote est un élément essentiel de tous les êtres vivants; il n'est pas moins nécessaire aux végétaux qu'aux animaux, quoique sa proportion y soit moins considérable. C'est même des végétaux que les animaux tirent en définitive, par voie directe ou médiate, l'azote nécessaire à leur constitution. Mais l'origine première de l'azote, qui concourt aussi à former les principes immédiats végétaux, n'est pas encore complètement éclaircie ; non plus que le cycle des transformations que cet élément subit, à partir des matières azotées du sol ou de l'atmosphère. Ces questions peuvent être abordées à divers points de vue :

Soit en étudiant en général les sources de l'azote, fourni aux végétaux par le sol, les engrais, l'eau de pluie, l'acide azotique et l'ammoniaque atmosphériques, et même par l'azote libre de l'air ;

Soit en s'attachant spécialement aux principes azotés contenus dans les végétaux, et aux conditions propres d'apparition et de fabrication de chacun d'eux.

J'ai entrepris et déjà exécuté dans cette double direction une multitude d'expériences ; mais celles que j'ai faites au point de vue des sources générales de l'azote végétal ne sont pas assez avancées pour les exposer aujourd'hui.

Au contraire, les expériences spéciales, qui touchent des questions plus précises et plus limitées, ont déjà fourni sur un point certains résultats définitifs, je veux parler de l'existence et de la formation d'un ordre particulier de principes azotés, les azotates, dans les végétaux. Cette question intéresse non seulement la science pure, mais aussi les applications. On sait, en effet, le rôle que les azotates jouent comme engrais en agriculture. On connaît aussi, à un point de vue bien différent, leur importance dans la Défense nationale, comme matières premières de la fabrication de la poudre et des matières explosives.

Plusieurs espèces de plantes ont été examinées et analysées dans toutes leurs parties, depuis l'ensemencement jusqu'à la reproduction des graines, pendant toutes les phases de leur évolution. Nous en avons déterminé simultanément la composition générale et la richesse en azotates. Nos expériences, appuyées sur plusieurs milliers d'analyses, tendent à établir l'existence d'une nouvelle fonction végétale, donnant lieu à la formation des azotates au sein de certains tissus végétaux et pendant une période déterminée de la végétation.

Ces expériences ont été faites avec le concours dévoué de M. André, dont le nom doit être associé au mien dans leur exécution. L'exposition des méthodes suivies, ainsi que celle des analyses et des conclusions qui en résultent, sera exécutée dans six Mémoires, aujourd'hui rédigés et livrés à l'impression ; le résumé en a été présenté dès la fin de 1884 à l'Académie des Sciences.

La fixation du carbone par les végétaux est un sujet plus vaste encore que celui de la fixation de l'azote; il a été étudié par un grand nombre d'observateurs et il a donné lieu à des résultats plus nombreux et plus certains, quoique le mécanisme en soit encore obscur. C'est à cette fixation que se rattachent les études que j'ai faites autrefois :

Sur la formation et les métamorphoses des corps gras dans les végétaux et les animaux;

Sur la production synthétique des matières sucrées par fermentation ([1]);

Sur la nature des exsudations sucrées des plantes ([2]);

Sur les métamorphoses des sucres, sur la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine ([3]);

Sur la fermentation glucosique et sur le ferment inversif du sucre de canne ([4]), que j'ai découvert dans les cellules de la levure de bière et qui a été retrouvé dans les fruits;

Réciproquement, sur la formation du sucre de canne, travail exécuté en commun avec M. Buignet, et dans lequel nous avons découvert l'existence du sucre de canne dans les fruits acides ([5]), et la formation du sucre de canne pendant la maturation des oranges ([6]). M. Buignet a poursuivi seul la première étude. Quant à la seconde, nous avions exécuté ensemble une longue série d'expériences, dont les notes ont été perdues chez lui par suite d'un accident. Mais le résultat général n'en semble pas moins acquis : je compte y revenir.

([1]) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 652 et 657.

([2]) Pinite, mélitose, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 66 (1855); tréhalose, mélézitose, t. LV, p. 269 (1858), et t. LXVII, p. 82 (1861).

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322 (1856).

([4]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 980 (1860).

([5]) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXXVI, p. 186; 1859.

On trouvera dans ce même volume, p. 88, l'indication des méthodes d'analyse que j'avais adoptées pour ce genre de recherches.

([6]) *Comptes rendus*, t. LI, p. 104; 1860.

Les phénomènes d'hydratation et de déshydratation qui se passent dans les végétaux donnent lieu à des études non moins importantes. J'ai mis en évidence notamment, en 1865, et caractérisé par des données théoriques et expérimentales précises les dégagements de chaleur et les réserves d'énergie qui en résultent; dégagements liés intimement avec les phénomènes de fermentation et avec les conditions génératrices des synthèses [1].

La formation des éthers dans les vins et vinaigres s'y rattache également [2].

C'est à la fixation de l'oxygène et aux phénomènes d'oxydation que se rapportent les expériences relatives à la formation des acides organiques dans les plantes. J'ai déjà publié sur ce point un premier essai, relatif à l'acide tartrique formé dans la vigne, en commun avec M. de Fleurieu [3], ainsi que des recherches sur l'oxydation du vin [4].

Une étude sur la formation de l'acide oxalique dans les *Oxalis* avait été commencée avec le concours du très regretté Vilmorin, qui avait mis ses champs de culture et sa grande expérience à ma disposition, il y a près de trente ans. Je possède une cinquantaine de dosages et d'analyses faits à cette époque. Mais la mort prématurée de ce savant arrêta les expériences et, depuis lors, l'impossibilité de les poursuivre, faute des emplacements et des ressources nécessaires, ne m'avait pas permis d'y revenir, malgré le grand intérêt du sujet. Je suis aujourd'hui dans de meilleures conditions, et j'ai commencé dès cette année à reprendre

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 100. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 461 à 464 (1865). — *Force des matières explosives*, t. I, p. 386. — *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 199; 1879.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 327; 1864. — *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 625; 1879.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 77; 1865.

(4) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 287, 398, 795, 983; t. LVIII, p. 80, 292. — *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. I, p. 82, 312; 1863.

cet ordre de questions. Des méthodes nouvelles et précises nous permettent d'ailleurs de les attaquer avec plus de confiance qu'autrefois.

En reprenant ainsi d'une manière systématique un ordre de recherches qui m'avait toujours intéressé, mais que je n'avais pu jusqu'ici aborder qu'en passant, je me suis aperçu que ces recherches devaient être établies sur une base commune, destinée à servir de point de repère aux comparaisons; je veux parler d'une étude de la marche générale de la végétation, donnant l'équation chimique de la plante, comme composition relative et comme poids absolu, à chaque instant et pour chaque période de son développement. Certes, le sujet est immense; la multitude et la diversité des plantes connues sont trop grandes pour qu'on puisse essayer de l'embrasser ainsi d'un seul coup. Mais il suffisait, pour le but que nous avions en vue, de définir la marche de la végétation sur un certain nombre de plantes annuelles, choisies parmi celles que nous nous proposions d'étudier plus particulièrement, au point de vue de la formation de principes immédiats déterminés, les azotates par exemple.

Nous avons donc tâché de définir la composition immédiate de ces espèces, aux diverses époques de leur évolution et dans leurs diverses parties, en la rapportant aux principes fondamentaux constitutifs de leurs tissus. Ajoutons que cette étude ne peut guère être exécutée avec fruit que sur des plantes annuelles. En effet, dans les arbres et arbrisseaux ligneux, la végétation accumule d'année en année des réserves d'hydrates de carbone et d'autres principes : réserves qui, une fois formées, n'entrent plus directement et en totalité dans le cycle des transformations et des échanges incessants entre la plante, le sol et l'atmosphère. Ce n'est pas qu'elles n'y jouent un certain rôle, rôle capital même à certains moments; mais il est plus difficile à définir que dans les plantes annuelles et il ne pourra être

tout à fait précisé que quand les réactions opérées au sein de celles-ci seront exactement connues.

Voilà comment nous avons été conduits à exécuter une première série d'analyses, destinées à définir la marche générale de la végétation. Ces analyses et les déductions qui en résultent font l'objet de quatre Mémoires, que nous allons présenter d'abord et qui serviront de préliminaires à la suite de nos recherches. En réalité, ces analyses ont été faites en même temps que celles de nos travaux relatifs aux azotates; les derniers travaux ayant les premiers pour préliminaires obligés. Mais, pour éviter toute confusion, il est nécessaire de les présenter séparément. J'ajouterai que les résultats obtenus ne cesseront pas d'être complétés et étendus, rectifiés même probablement sur plus d'un point, par nos recherches ultérieures sur d'autres espèces végétales, ainsi que sur la formation des autres principes.

En résumé, nous allons exposer aujourd'hui deux séries de recherches complètement terminées, l'une relative à la marche générale de la végétation, l'autre relative à la formation des azotates dans les plantes.

Nous espérons être en mesure l'année prochaine de donner deux autres séries, l'une comprenant les recherches sur la fixation de l'azote par les végétaux et l'autre un groupe d'expériences sur la formation des acides organiques.

ÉTUDE SUR LA MARCHE GÉNÉRALE DE LA VÉGÉTATION DANS UNE PLANTE ANNUELLE; MÉTHODES D'ANALYSE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Pour définir le développement d'un principe immédiat déterminé dans une plante, il ne suffit pas de rechercher

par les analyses la proportion de ce principe dans un échantillon quelconque de la plante, ni même d'en mesurer la proportion dans les diverses parties de la plante et aux diverses époques de sa vie. Ces analyses sont nécessaires, mais elles ne suffisent pas. En effet, l'étude d'une seule formation exige l'étude complète de la vie de la plante pendant une période annuelle; car la vie repose sur un ensemble de fonctions, et l'on ne peut examiner séparément l'une de celles-ci, sans définir, au moins d'une manière générale, ses relations avec le tout dont elle fait partie. C'est ainsi que nous avons été conduits à faire l'analyse totale des plantes étudiées et à établir en quelque sorte l'équation chimique de chacune d'elles pendant son développement : à partir de la graine qui l'engendre, jusqu'à sa fructification et jusqu'à la reproduction de la graine elle-même.

Nous avons fait en même temps des expériences proprement dites, destinées à varier les conditions physiologiques de l'évolution végétale : ce qui a accru encore le nombre des analyses.

Enfin, dans cet ordre de recherches, ce n'est pas assez d'opérer sur une espèce unique; mais on doit multiplier les termes de comparaisons, en prenant d'abord des espèces voisines, appartenant au même genre ou à la même famille; sauf à appliquer les résultats obtenus à d'autres familles et à des groupes de plus en plus dissemblables. Les études s'étendraient ainsi d'une façon pour ainsi dire illimitée, s'il n'était nécessaire de s'arrêter à de certains groupes, afin d'arriver à des conclusions définies.

Nos recherches ont été dirigées d'abord vers l'étude de la formation des azotates; elles ont compris dix espèces botaniques. Ces espèces ont été étudiées pendant la saison de 1883, d'une façon méthodique et comparative, tant au point de vue spécial des azotates qu'au point de vue de la

marche générale de la végétation. Nous parlerons seulement aujourd'hui de ce dernier ordre d'analyses.

Les espèces expérimentées sont les suivantes :

AMARANTACÉES.

Amarantus melancolicus ruber.
Amarantus caudatus.
Amarantus nanus.
Amarantus bicolor.
Amarantus giganteus.
Amarantus pyramidalis.
Célosie panachée.

Sans préjudice de diverses autres espèces ou variétés appartenant à la même famille, telles que les *Amarantus sanguineus*, *paniculatus* et *speciosus*.

BORRAGINÉES.

Borrago officinalis.
Symphytum officinale (*grande consoude*).

Enfin notre étude a porté sur une plante de la famille des LÉGUMINEUSES, la *luzerne* (*medicago sativa*).

Pour chacune des espèces principales, nous avons exécuté l'analyse complète de la plante et de chacune de ses parties, dans les conditions suivantes de son évolution :

1° Graine;

2° Plantule, aux débuts de la germination;

3° Dans certains cas, où la germination avait été opérée sous châssis : petite plante au moment du repiquage;

4° Plante avant la floraison;

5° Plante en pleine floraison;

6° et 7° Plante pendant la fructification;

8° Plante au moment où elle commence à se dessécher sur pied.

Diverses expériences ont été faites, en outre, telles que

la dessiccation de la plante sur pied, la suppression des inflorescences, etc.; afin d'examiner l'influence de ces conditions sur le développement des divers principes immédiats et sur celui des différentes parties de la plante.

Les analyses ont eu pour but de déterminer :

1° Les poids absolus et relatifs de la plante, à chacune des époques ci-dessus, ainsi que le poids de ses différentes parties;

2° Les poids des principes fondamentaux, contenus à chaque époque dans la plante totale;

3° Le poids de ces mêmes principes, dans chacune de ses parties, toujours à chaque époque de la végétation.

Dans ce but on fait ensemencer, à l'époque convenable de l'année, 25 à 50 mètres carrés de terrain, avec la graine de la plante que l'on veut étudier. Pour certaines espèces, on fait lever la graine sous châssis et on la repique ensuite sur le terrain.

On obtient ainsi les végétaux en quantité suffisante pour les analyses. Au début, celles-ci portent sur un grand nombre de petits pieds et représentent des moyennes. Plus tard, le nombre des pieds nécessaires diminue de plus en plus. On en prend note exactement dans chaque analyse.

Voici comment on procède à celle-ci.

Division de la plante.

La plante, arrachée du sol avec toutes ses parties, est pesée et aussitôt partagée en ses diverses parties, lesquelles sont pareillement pesées à mesure, à savoir :

Racines, tige, feuilles, dans tous les cas;

Et en outre, s'il y a lieu : radicelles, fleurs, pétioles et grosses nervures, lesquelles sont pesées séparément.

Le partage et les pesées doivent être exécutés *aussitôt après que la plante a été tirée de terre* et sans attendre un commencement de dessiccation; celle-ci pouvant avoir pour effet de changer la répartition relative des matières solubles

entre les diverses parties de la plante, suivant que l'évaporation, plus ou moins active dans telle ou telle région de la plante, y amène les sucs des végétaux en plus ou moins grande abondance. Il est facile de constater qu'il en est réellement ainsi sur les plantes desséchées sur pied : les azotates, par exemple, s'accumulent alors dans les feuilles et les extrémités, qui n'en contenaient au contraire que des traces dans la plante en pleine activité de vie.

Lorsque la plante est trop petite, aux débuts de la végétation, par exemple, son fractionnement n'est pas possible et l'on opère sur la plante totale.

Pesée de ses parties.

Les pesées doivent être faites aussi rapidement que possible, afin de porter sur les parties de la plante dans l'état même qu'elles affectaient pendant la vie. Il suffit de faire ces pesées préliminaires sur un trébuchet, à un demi-millième près, c'est-à-dire à $0^{gr},01$ ou même à $0^{gr},1$ près dans la plupart des cas : ce qui permet de les effectuer rapidement et avant que les parties de la plante aient eu le temps de perdre de leur poids. La pesée au milligramme, dans la plupart des cas, serait moins exacte en réalité, parce qu'elle est plus lente et que les portions pesées les dernières risqueraient de l'être une heure après les premières, c'est-à-dire après perte d'une certaine dose d'eau.

Échantillons.

On prélève ensuite les échantillons destinés aux analyses. Tantôt on opère la dessiccation de la totalité de chaque partie, ce qui est préférable. Dans les cas où il sera nécessaire de la diviser en un certain nombre de fragments, ce partage doit être précédé d'une pesée totale, donnant le poids actuel de la partie examinée, poids inférieur en général à celui que l'on a déterminé après l'arra-

chage, à cause d'un commencement de dessiccation; puis l'on détermine aussitôt le poids de chaque fragment. Mais il vaut mieux opérer la dessiccation sur la totalité de chaque partie, telle que la tige, la racine, etc., toutes les fois que la chose est praticable.

Voici maintenant comment l'on procède pour déterminer les matériaux de chacune de ces parties.

I. — *Eau et matière fixe.*

On prend la partie de la plante envisagée et on la sèche à l'étuve à 110°, pendant douze heures environ, jusqu'à ce que le poids ne varie plus; de façon à déterminer les quantités relatives d'*eau* et de *matière fixe* dans chaque partie de la plante.

Cette pesée se fait dans une capsule recouverte d'une lame de verre.

Pour certains échantillons plus hygrométriques, il est parfois utile de placer la matière, après l'avoir privée de la majeure partie de son eau, dans un flacon susceptible d'être bouché à l'émeri pendant la pesée. Dans ce cas, on doit boucher le flacon avant de le sortir de l'étuve, le laisser refroidir avant la pesée, le déboucher un moment pour le remplir d'air sous la pression atmosphérique, puis le reboucher et le peser.

Ces nouvelles pesées, comme toutes celles qui vont suivre, se font sur une balance pesant 500 grammes, à un dixième de milligramme près.

Le poids des diverses parties humides et sèches de la plante étant ainsi déterminé, on en déduit :

Le *poids total de la plante sèche et humide;*

Et par suite le *poids total de l'eau* qu'elle renfermait.

Ce sont là des données fondamentales, toutes les analyses ultérieures devant être rapportées à ces poids pris pour unités.

Les dernières parties de la plante sèche sont enfermées à mesure, chacune dans un flacon à l'émeri particulier; et dans des conditions telles que l'on puisse en prélever une fraction déterminée pour les analyses qui suivent.

II. — *Matières minérales : cendres solubles et insolubles.*

Les analyses ont d'abord pour but de connaître le poids des matières minérales. A cet effet, on prend un poids déterminé de matière sèche et on l'incinère dans une petite capsule de platine avec les précautions connues, telles qu'on les trouve dans les traités d'analyse.

Cette incinération doit se faire en chauffant lentement et peu à peu au contact de l'air; de façon à déterminer la combustion à la plus basse température possible, sans projection, sans réduction des phosphates, ou volatilisation des chlorures alcalins. Quand elle est accomplie, la matière étant bien blanche, ou tout au moins grise, on détermine le poids total de la *cendre*.

La matière incinérée dans la capsule est alors arrosée avec de l'eau bouillante, 50^{cc} environ; le dépôt insoluble se rassemble au fond de la capsule. On décante le liquide surnageant, soit directement dans un autre vase, soit au-dessus d'un petit filtre, s'il y a des matières en suspension dans le liquide. Après quatre ou cinq traitements par l'eau chaude, on dessèche lentement la capsule pour chasser l'eau restante, puis on la chauffe plus fortement, enfin on la pèse.

On détermine ainsi le poids de la *cendre insoluble*, et on obtient par différence le poids de la *cendre soluble*.

Comme vérification, nous avons évaporé plusieurs fois l'eau qui avait agi sur la cendre, et nous avons constaté que la partie soluble consistait principalement en *carbonate de potasse*, pour les plantes soumises à notre examen. Une analyse plus détaillée n'entrait pas d'ailleurs dans notre plan.

La cendre insoluble peut être traitée par l'acide chlorhydrique étendu, de façon à dissoudre les sels calcaires : nous avons exécuté ce traitement dans d'autres séries de recherches; mais il ne rentrait pas non plus dans les études comparatives du cycle présent, déjà suffisamment étendues pour absorber tout le temps des analystes.

III. — *Composés azotés.*

Les matières minérales fixes étant connues, venons aux autres éléments. Soient d'abord les composés azotés. Ces composés existent dans les végétaux sous trois formes : sels d'ammoniaque, azotates, composés amidés.

1° *Ammoniaque,* ou, pour mieux dire, *sels ammoniacaux*. On les dose à froid par le procédé Schlœsing, en plaçant la matière dans un vase plat sous une petite cloche ajustée avec un peu de suif sur une plaque de verre dépolie; le vase à fond plat est disposé lui-même au-dessus d'une conserve renfermant de l'acide sulfurique étendu et titré.

On verse sur cette matière, par la tubulure de la cloche, une solution de potasse concentrée. On bouche aussitôt la tubulure et on abandonne le tout, à la température ambiante, pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures; puis on titre de nouveau l'acide : la perte de son titre est proportionnelle au poids de l'ammoniaque des sels ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux existent presque toujours dans les plantes vivantes, mais à dose minime. Aussi l'acide employé dans les titrages est-il de l'acide décime ($2^{gr},0$ de SO^3 dans un litre).

Ce dosage peut même être négligé sans erreur notable, dans la plupart des cas.

Quand on l'accomplit, il est bon de l'exécuter sur la plante fraîche, aussitôt après son arrachement, et avant dessiccation; sauf à rapporter les résultats par le calcul à la plante sèche. En effet, la dessiccation expose à perdre

une partie de l'ammoniaque, sous forme de carbonate ou autrement.

2° *Acide azotique.* — Cet acide existe toujours, ou presque toujours, dans les végétaux; mais la dose en est faible dans la plupart des cas. Comme l'étude de sa formation constituait l'un des objets principaux de nos expériences, nous en avons étudié les procédés de dosage avec un soin particulier : nous exposerons cette étude développée en tête de la deuxième série de nos recherches, partie relative à la formation des azotates par les végétaux.

3° *Azote amidé.* — Cet azote est confondu dans la plupart des analyses des auteurs avec l'azote total ; ce qui est permis, toutes les fois que l'azote ammoniacal et l'azote azotique sont négligeables.

Pour le déterminer, un poids connu de la matière desséchée est pulvérisé dans un mortier et mêlé avec dix fois son poids de chaux sodée en poudre; puis on chauffe le tout dans un long tube de verre dur, au rouge sombre, suivant le procédé classique et avec les précautions connues.

On détermine l'ammoniaque formée dans cette opération, en faisant passer les gaz à travers un tube à boule, renfermant un volume connu d'acide sulfurique titré : la perte du titre est proportionnelle à l'ammoniaque.

Pour balayer le gaz de l'appareil à la fin de l'expérience, ainsi que pour éviter l'action oxydante de l'air, contenu primitivement dans le tube, nous employons un courant d'hydrogène purifié avec soin (potasse étendue, puis acétate de plomb et azotate d'argent étendu), que nous faisons passer lentement dans le tube à chaux sodée, dès le début et pendant toute la durée de l'analyse. A cet effet, la pointe effilée du tube est reliée par un caoutchouc avec une petite boule contenant 2cc à 3cc d'eau, que l'hydrogène traverse en y barbotant, avant de pénétrer dans le tube à analyse. Cette disposition empêche les reflux gazeux et fournit in-

cessamment aux gaz une certaine quantité de vapeur d'eau, utile au succès des dosages.

Le dosage de l'azote amidé ne donne de bons résultats que si la matière est exempte d'azotate : soit naturellement, soit par suite d'un traitement préliminaire par l'eau pure ou l'alcool aqueux.

Cette élimination des azotates ne peut être réalisée avec sécurité que sur des produits insolubles ou coagulés par la chaleur. Elle est indispensable.

En effet, lorsque la matière renferme des azotates, deux actions contraires peuvent se produire : d'une part, les composés amidés et les azotates peuvent réagir entre eux sous l'influence de la chaux sodée, de façon à diminuer la dose de l'azote changé en ammoniaque : réaction non signalée jusqu'ici et dont nous fournirons tout à l'heure la preuve.

D'autre part, en sens inverse, les azotates peuvent être changés en partie en ammoniaque pendant le traitement par la chaux sodée, et au moment de la destruction des composés hydrocarbonés : cette réduction à l'état d'ammoniaque a même été proposée à diverses reprises pour le dosage des azotates. Malheureusement, elle n'est totale dans aucune condition connue, susceptible d'être réalisée avec certitude ; sauf peut-être en présence des hyposulfites récemment proposés à cet effet, mais que nous n'avons pas étudiés. Dans les cas de ce genre et avec les matières riches en azotate, les méthodes ordinaires pour doser l'azote par la chaux sodée se trouvent en défaut.

Les chiffres suivants, obtenus dans certaines épreuves spéciales que nous avons exécutées, confirment les faits connus à cet égard, en même temps qu'ils établissent l'influence réciproque des azotates sur les corps amidés. On pourra juger ainsi de toute l'étendue de cette double cause d'erreur.

1° On a pris 50^{cc} d'une solution aqueuse d'albumine

d'œuf, on les a évaporés à consistance de sirop, puis mêlés, sans se préoccuper de la coagulation partielle, avec la chaux sodée, et on a introduit le tout dans le tube à analyse, avec les précautions ordinaires.

On avait placé dans le tube à boule 10^{cc} d'acide sulfurique titré. Ce volume exigeait $25^{cc},6$ d'eau de baryte pour être neutralisé.

Après la réaction, on a trouvé que $18^{cc},0$ de baryte suffisaient à la neutralisation. L'expérience a été répétée trois fois, avec des résultats concordants (17,9; 18,0; 18,0). Il résulte de ces chiffres que la matière employée contenait: $Az = 0^{gr},0208$.

2° A la même solution d'albumine (50^{cc}) on a ajouté 10^{cc} d'une solution d'azotate de potasse, contenant $1^{gr},01$ de ce sel, c'est-à-dire 0,14 d'azote, sept fois autant que la matière amidée. On a évaporé, puis on a traité par la chaux sodée.

La baryte nécessaire pour la neutralisation de l'acide, après réaction, a été trouvée : $20^{cc},2$; $20^{cc},2$ et $20^{cc},8$ dans trois essais : soit en moyenne $20^{cc},4$ (au lieu des $25^{cc},6$ initials), quantité supérieure à celle observée à la fin des essais précédents ($18^{cc},0$). L'azote ammoniacal qui résulte de ce nombre, d'après le calcul, serait $0^{gr},0142$, nombre inférieur aux $0^{gr},0208$ observés sans addition d'azotate.

Ainsi, en présence d'un excès d'azotate et sous l'influence de la chaux sodée, une partie de l'ammoniaque dérivée de l'albumine a été détruite; ou, pour mieux dire, elle ne ne s'est pas formée sous l'influence de la chaux sodée.

Ce résultat est d'autant plus remarquable que l'azotate est changé en partie en ammoniaque par la chaux sodée en présence des composés hydrocarbonés, comme on le sait déjà et comme le confirment les essais suivants.

3° 20^{cc} d'une solution de dextrine ($20^{gr} = 1$ litre) ont été mêlés avec 10^{cc} d'une solution d'azotate contenant $1^{gr},01$, soit 0,14 d'azote. Le mélange évaporé presque à sec, puis

traité par la chaux sodée, dans les conditions ordinaires, a fourni une dose d'ammoniaque telle, que la liqueur sulfurique exigeait pour sa neutralisation $21^{cc},4$ d'eau de baryte, au lieu de 25,6. D'après ces nombres, l'azote ammoniacal formé dans la réaction s'élevait à $0^{gr},0115$, soit un douzième de l'azote contenu dans l'azotate.

4° 20^{cc} d'une solution de sucre de canne ($20^{gr} = 1$ litre) mêlés avec 10^{cc} de la même solution d'azotate, et traités de même, ont fourni en définitive : azote ammoniacal, $0^{gr},0125$.

5° En présence du lait, il y a eu aussi changement d'une partie de l'azote de l'azotate en ammoniaque.

En effet, 10^{cc} de la liqueur lactée pure avaient fourni $0^{gr},0368$ d'azote, par la chaux sodée.

En opérant avec le même volume de la même liqueur, en présence de 4^{cc} de la solution de salpêtre, on a obtenu 0,0582 d'azote. Le gain est de 0,0214. Or l'azotate en contenait 0,056. D'après ces chiffres une partie seulement, soit les $\frac{3}{8}$ de l'azote du salpêtre, a été changée en ammoniaque.

Il résulte de ces faits que le dosage rigoureux de l'azote amidé n'est pas possible en présence des azotates. Or, les cas de ce genre se sont présentés fréquemment dans nos recherches.

En principe, la difficulté peut être résolue en dosant sur un échantillon l'azote total à l'état de liberté, par la combustion de la matière à l'aide de l'oxyde de cuivre, suivant le procédé Dumas. Sur un autre échantillon, on dose les azotates seuls, sous la forme de bioxyde d'azote, par le procédé Schlœsing, et comme il sera dit plus loin. On en déduit l'azote correspondant et, en le retranchant de l'azote total, la différence fournit l'azote amidé. Ce procédé est correct, mais pénible.

On peut encore résoudre la difficulté, dans le cas où l'azote amidé se trouve entièrement sous la forme de prin-

cipes protéiques, insolubles dans l'alcool aqueux. En effet, on évapore alors les liqueurs au bain-marie, ou bien l'on dessèche les matières, en poussant à la fin la température jusqu'à 110°; puis on reprend le résidu par une liqueur calculée de façon à contenir environ 2 parties d'alcool absolu en poids et 1 partie d'eau. On procède par lavages successifs et ménagés, avec des quantités définies de liqueur, telles que 100^{cc} en tout, pour quelques grammes de matière organique. Cela fait, on dessèche d'un côté la partie insoluble, formée essentiellement d'albumine coagulée et de principes analogues, et, d'un autre côté, on évapore la liqueur afin de chasser l'alcool : ce qui fournit les azotates, mêlés avec des principes non azotés ou réputés tels.

On peut alors doser l'azote amidé dans la première partie (insoluble), et l'acide azotique dans la seconde (soluble), par le procédé Schlœsing.

Nous avons fait à cet égard des expériences de contrôle, telles que la suivante :

50^{cc} de la même solution d'albumine que ci-dessus ont été mêlés avec 2^{cc} de la solution d'azotate de potasse décime. On a évaporé à sec et repris par l'alcool aqueux.

D'une part, le dosage de l'azote dans la partie insoluble a fourni :

$$\text{Azote ammoniacal} = 0^{gr},0204\,;$$

au lieu de $0^{gr},0208$ trouvés directement.

D'autre part, le dosage du bioxyde d'azote à l'aide de la partie soluble a fourni :

$$\text{Azote azotique} = 0^{gr},025,$$

au lieu de 0,028.

Cette même partie soluble n'a pas fourni d'azote ammoniacal notable par la chaux sodée.

La séparation, dans ces conditions, peut donc être regardée comme satisfaisante.

Mais ce procédé n'est applicable qu'à des plantes fraî-

ches et ne contenant pas de composés azotés solubles dans l'alcool.

Au contraire, l'azote amidé ne pourrait pas être dosé ainsi dans le tabac, qui contient de la nicotine; non plus que dans les plantes à asparagine, ou composés analogues.

Les principes azotés du lait ne sont pas non plus séparés exactement des azotates par ce procédé, à cause de l'alcalinité des liqueurs, et il reste des corps azotés dans la solution hydroalcoolique.

Il est utile, dans tous les cas, de faire disparaître dès le début l'alcalinité de la matière par une neutralisation exacte, sinon même à l'aide d'un léger excès d'acide.

L'azote ne pourrait pas non plus être dosé dans les plantes ayant subi un commencement de putréfaction, lequel change les principes protéiques en peptones et en dérivés pyridiques, partiellement solubles dans l'alcool aqueux.

Malgré ces réserves, le procédé est susceptible d'être appliqué, au moins approximativement, dans la plupart des cas et il peut rendre de grands services.

En définitive, dans le plus grand nombre des plantes, l'azote amidé, tel qu'il est accusé et dosé par la chaux sodée, répond aux principes protéiques ou albuminoïdes, tant solubles qu'insolubles, contenus dans la plante fraîche.

Les principes de cet ordre renfermant en moyenne le sixième de leur poids d'azote, on peut, dans une comparaison générale, évaluer le poids des albuminoïdes, en multipliant par 6 le poids de l'azote trouvé au moyen de la chaux sodée. Cette donnée suffit pour un grand nombre de comparaisons.

Pour compléter celles-ci dans les cas spéciaux, il conviendrait d'estimer les alcaloïdes, tels que la nicotine et autres principes actifs des solanées, ce qui peut se faire par des méthodes spéciales; il faudrait aussi estimer l'as-

paragine et les corps congénères, ainsi que les peptones solubles dans l'alcool aqueux. Mais nous n'avons trouvé aucune méthode exacte et générale pour évaluer ces derniers principes, d'ailleurs mal connus et mal définis.

Nos conclusions générales relatives à la répartition de l'azote entre les azotates et les albuminoïdes ne seraient point d'ailleurs modifiées sensiblement par l'intervention des autres principes : c'est ce que montrent les dosages totaux que nous avons opérés sur la plante brute, au moyen de la chaux sodée, dosages qui fournissent d'ordinaire une limite supérieure pour les principes albuminoïdes.

IV. — *Composés hydrocarbonés solubles et insolubles.*

La masse principale des tissus végétaux, en dehors des principes azotés et des sels représentés par les matières minérales, se compose surtout des *hydrates de carbone*:

Les uns *insolubles*, tels que les principes ligneux, la cellulose et l'amidon ;

Les autres *solubles*, tels que les sucres, les gommes, les dextrines et les corps extractifs qui en dérivent.

Pour opérer une première estimation de ces principes, il est donc utile de connaître :

D'une part, le poids des matières insolubles dans l'eau et plus exactement dans l'alcool aqueux, après coagulation des albuminoïdes par la chaleur ;

Et d'autre part, le poids des matières solubles dans ce dissolvant.

Chacun de ces poids respectifs, diminué du poids des corps azotés et des matériaux fixes, représente approximativement un groupe fondamental de principes immédiats.

Pour obtenir ces données, on prélève un poids connu de substance, préalablement desséché à l'étuve, tel que 5^{gr} à 10^{gr}; on le place dans une capsule, on l'arrosa avec 25^{gr} à 30^{gr} d'alcool à 60 ou 70 centièmes. On chauffe en-

suite légèrement pendant quelques minutes; on laisse reposer, puis on décante le liquide clair dans une autre capsule. On renouvelle ces traitements trois à quatre fois. On s'est assuré, d'ailleurs, que trois ou quatre traitements de ce genre suffisaient pour enlever complètement les azotates et les matières douées d'une solubilité notable.

Cela fait, d'une part, la *partie insoluble* est desséchée à l'étuve et pesée. C'est cette portion que l'on traite par la chaux sodée pour y doser l'azote. Le poids de l'azote multiplié par 6 donne celui des albuminoïdes et, en retranchant ce dernier du poids total de la partie insoluble, on obtient très sensiblement le poids des *hydrates de carbone insolubles,* tels que le *ligneux*, l'amidon, etc.

D'autre part, la *partie soluble* dans l'alcool aqueux, plus ou moins colorée, est évaporée à sec au bain-marie; puis on pèse la capsule et son contenu. On enlève celui-ci (voir le dosage des azotates), et on pèse de nouveau la capsule, bien nettoyée et séchée. La différence donne le poids de l'extrait hydro-alcoolique, lequel contenait les azotates et autres sels solubles, ainsi que les hydrates de carbone solubles : sucres, gommes, dextrines. Dans certaines plantes, il s'y trouve aussi des gommes-résines et des principes analogues. En tout cas, les sels solubles, estimés d'après le poids de la cendre, doivent être déduits.

V. — *Équation de la plante.*

Les données précédentes étant obtenues, pour chacune des parties de la plante, il suffit de multiplier ces données par le poids relatif de la partie végétale correspondante et de faire la somme des résultats, pour rapporter ceux-ci à la plante entière.

Si l'on veut établir l'équation totale de celle-ci, voici comment on procède.

Le poids total de chaque partie étant donné, on additionne :

1° Le poids des principes albuminoïdes;

2° Le poids du carbonate de potasse. Celui-ci est regardé comme équivalant à celui de l'azotate initial et des sels organiques à base de potasse, ce qui, en réalité, est une évaluation trop faible pour ces derniers; mais on l'a adopté faute de mieux et comme première approximation. Il existe d'ailleurs à cet égard une certaine compensation, comme il va être dit.

3° Le poids des cendres insolubles.

4° Enfin le poids de l'extrait hydro-alcoolique. Ce poids est trop fort, à cause de la présence des sels de potasse solubles; mais, le potassium se trouvant aussi contenu en partie dans la matière insoluble, il n'a pas été possible de séparer les deux ordres de sels qui le renferment, et l'on a admis provisoirement la compensation.

Le poids de l'extrait donne en définitive une certaine notion, au moins comparative, du poids des hydrates de carbone solubles;

5° La somme de ces diverses matières, retranchée du poids total de la matière végétale, fournit approximativement le poids du ligneux et des *hydrates de carbone insolubles* (¹).

Nous ne nous dissimulons pas les imperfections de ce procédé de calcul, mais il ne paraît pas possible, dans l'état présent de la Science, d'en adopter un qui soit tout à fait rigoureux. Tel quel, ce procédé permet des comparaisons essentielles et que l'on ne saurait atteindre autrement.

On obtient ainsi, en définitive, une équation approximative de chaque partie du végétal et finalement une équation du végétal entier, et l'on peut comparer approxi-

(¹) Le poids du carbonate de potasse étant moindre que celui des sels de potasse initials, le poids du ligneux est accru de la différence; mais, par contre, le poids de l'extrait devrait être diminué de celui des sels solubles, ce qui fait à peu près compensation.

mativement la répartition des diverses matières dans chaque portion du végétal, aux diverses périodes de la végétation.

En effet, la composition immédiate de la plante et celle de ses diverses parties se trouvent rapportées aux composants suivants, dont le mode de détermination vient d'être défini :

Ligneux et composés organiques insolubles;

Extrait soluble dans l'alcool aqueux, consistant principalement en hydrates de carbone;

Principes albuminoïdes;

Sels de potasse, représentés par le carbonate qui en dérive (1);

Matières fixes insolubles.

Les matières grasses étaient en proportion trop faible dans les plantes que nous avons étudiées, pour qu'il ait été nécessaire d'en tenir compte. Dans les plantes riches en huiles, il y aurait lieu à un dosage spécial.

Indiquons la signification physiologique de ces composants.

Les végétaux se composent, on le sait, de trois groupes fondamentaux de principes :

Les *principes ternaires hydrocarbonés,* formés principalement aux dépens de l'acide carbonique tiré de l'atmosphère et peut-être du sol, et aux dépens des éléments de l'eau, empruntée à la fois au sol et à l'atmosphère;

Les *principes azotés,* tirés surtout du sol et des engrais et, pour une faible partie en général, de l'atmosphère;

Enfin les *matières minérales,* empruntées au sol et aux engrais; et pour une très faible part aux poussières de l'atmosphère.

---

(1) Certaines plantes renferment réellement du carbonate préexistant, à côté de l'azotate.

Or les *principes hydrocarbonés* sont représentés dans nos analyses par deux ordres de corps, savoir :

Les *principes ligneux* et analogues, insolubles, et dès lors fixés dans certains organes;

Et les *matières solubles*, sucres, gommes, etc., qui constituent surtout l'*extrait* hydro-alcoolique. Ces derniers corps, à l'opposé des autres, circulent dans les tissus du végétal et servent d'intermédiaires aux phénomènes de nutrition.

Les *principes azotés* les plus importants sont les *albuminoïdes,* fondements du protoplasme. Dans nos analyses ils ont été séparés sous forme insoluble (emploi de l'alcool aqueux et de la chaleur) et dosés à part. On sait qu'ils jouent un rôle capital dans les phénomènes de reproduction et dans la production des jeunes tissus.

Enfin les *matières minérales* sont dosées sous deux formes :

Sous la forme de sels solubles, qui circulent dans les tissus, *sels de potasse* principalement, représentés par le *carbonate* (après calcination);

Et *substances insolubles,* silice, sels de chaux, de magnésie, etc., localisées dans certains organes.

Le poids réuni des sels de potasse et des sels de chaux et de magnésie est proportionnel à celui des acides organiques, dans les plantes, telles que la Bourrache, qui ne contiennent pas d'acides libres. Les acides organiques étant produits le plus souvent par des phénomènes d'oxydation, ceux-ci sont mesurés, jusqu'à un certain point, dans les cas de ce genre, par le poids des bases contenues dans la plante; quoique cette évaluation n'offre pas une signification tout à fait rigoureuse.

Ces développements précisent le sens de nos analyses et montrent comment elles peuvent éclairer l'évolution de la vie végétale.

Pour compléter ces renseignements, nous allons donner deux exemples numériques :

L'un comprend toutes les données brutes d'une analyse ;

L'autre les données d'une autre analyse, réduites par le calcul en vue des comparaisons.

DO:

Envoi du 22 juin 1883.

Deux pieds de 0m,70 environ de hauteur. { Poids des feuilles / Poids des tiges : 2

DESSICCATION A 100°.	INCINÉRATION.	PARTIE insoluble dans l'eau chaud
	Limbes des feuilles.	
Poids des limbes humides ..... 30gr,4729 Après dessiccat.. 4gr,5861 Résidu .... 15,04 %	Poids de substance prélevé sur le précédent. 0gr,6435 Après incinérat.. 0gr,1617 Résidu sec ...... 25,12 %	Après lavage à chaude.. 0gr Résidu.... 16,(
	Tiges.	
Poids de subst. humide...... 30gr,1079 Après dessiccat. 2gr,3379 Résidu......... 7,73 %	Poids de substance prélevé sur le précédent. 0gr,5001 Après incinérat.. 0gr,0547 Résidu sec ...... 10,93 %	Après lavage à chaude .. 0gr Résidu..... 1,
	Pétioles et grosses nervures.	
Poids de subst. humide...... 25gr,9177 Après dessiccat.. 2gr,2460 Résidu......... 8,66 %	Poids de substance sèche prélevé sur le précédent : 0gr,3658 Après incinérat.. 0gr,0447 Résidu sec...... 12,21 %	Après lavage à chaude... 0gr Résidu..... 5,
	Racines principales.	
Poids de subst. humide...... 35gr,0902 Après dessiccat. 2gr,8556 Résidu......... 8,13 % (On a pris les deux racines séparées des radicelles).	Poids de substance sèche prélevé sur le précédent : 0gr,5216 Après incinérat.. 0gr,0847 Résidu sec...... 16,23 %	Après lavage à chaude... 0gr Résidu..... 6,
	Radicelles.	
Poids de subst. humide...... 5gr,9595 Après dessiccat. 1gr,1263 Résidu......... 18,89 % (On a pris la totalité des radicelles des deux pieds).	Poids de substance sèche prélevé sur le précédent : 0gr,1284 Après incinérat.. 0gr,0194 Résidu sec...... 15,10 %	Après lavage à chaude... 0gr Résidu..... 10,

Bourrache, série III, n° 8.

Poids des pétioles et nervures : 64^{gr}.
Poids des racines : 35^{gr}.
Poids des inflorescences : $22^{gr},3$.

AZOTE TOTAL (par la chaux sodée).	EXTRAIT AQUEUX alcoolique (azotates).	AZOTE DU RÉSIDU insoluble dans l'alcool aqueux.
	Limbes des feuilles.	
Poids de substance sèche.. $1^{gr},1043$ **Az.......** $0^{gr},0357$ **Rapporté à la plante sèche..** 3,23 %	Poids de substance sèche... $2^{gr},8383$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},5524$ Gaz recueilli .... $1^{cc},0$ à 23° et 756^{mm} (Corrigé .... $0^{cc},8$) Après $FeSO^4$, résidu (coloré en brun).................... $0^{cc},7$	Az = $0^{gr},097$.
	Tiges.	
Poids de substance sèche.. $0^{gr},5627$ **Az.......** $0^{gr},0075$ **Rapporté à la plante sèche..** 1,33 %	Poids de substance sèche.... $1^{gr},2751$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},4785$ Gaz recueilli.... $1^{cc},2$ à 22° et 760^{mm} (Corrigé .... $1^{cc},06$) Après $FeSO^4$, résidu......... $0^{cc},6$	Az = $0^{gr},0078$.
	Pétioles et grosses nervures.	
Poids de substance sèche.. $0^{gr},4576$ **Az.......** $0^{gr},0057$ **Rapporté à la plante sèche..** 1,24 %	Poids de substance sèche.... $1^{gr},4226$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},4976$ Gaz recueilli..... $1^{cc},2$ à 22° et 760^{mm} (Corrigé.... .... $1^{cc},06$) Après $FeSO^4$, résidu......... $0^{cc},4$	Az = $0^{gr},0128$.
	Racines principales.	
Poids de substance sèche.. $0^{gr},746$ **Az.......** $0^{gr},0164$ **Rapporté à la plante sèche..** 2,19 %	Poids de substance sèche.... $1^{gr},5880$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},5592$ Gaz recueilli.... $11^{cc},1$ à 22° et 760^{mm} (Corrigé.................... $9^{cc},8$) Après $FeSO^4$, résidu négligeable.	Az = (mauv. expérience.)
	Radicelles.	
Poids de substance sèche.. $0^{gr},1981$ **Az.......** $0^{gr},0027$ **Rapporté à la plante sèche..** 1,36 %	Poids de substance sèche.... $0^{gr},7998$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},1755$ Gaz recueilli..... $4^{cc},8$ à 23° et 761^{mm} (Corrigé .... $4^{cc},2$) Après $FeSO^4$, résidu.......... 0	Az = $0^{gr},0082$.

DESSICCATION A 100°.	INCINÉRATION.	PARTIE insolubl dans l'eau ch
	Les pédoncules floraux, calices, corolles, anthères, g	
	Pédoncules floraux.	
Poids de subst. humide.. ... 13gr,7973 (300 pédoncules). Apres dessiccat. 2gr,1396 Résidu......... 15,50 %	Poids de substance sèche prelevé sur le précédent : 0gr,3051 Après incinérat.. 0gr,0311 Résidu sec...... 10,19 %	Après lavage chaude... Résidu.....
	Calices et réceptacles.	
Poids de subst. humide...... 5gr,2075 (150 calices). Apres dessiccat. 1gr,1814 Résidu......... 22,68 %	Poids de substance sèche prélevé sur le précédent : 0gr,2004 Après incinérat.. 0gr,0258 Résidu sec...... 12,58 %	Après lavage chaude... Résidu.....
	Corolles.	
Poids de subst. humide...... 6gr,856 (150 corolles). Après dessiccat. 0gr,9574 Résidu......... 13,96 %		
	Anthères.	
Poids de subst. humide...... 1gr,7504 (150 fleurs). Après dessiccat. 0gr,46 Résidu .... 26,27 %		
	Gynécées.	
Poids de subst. humide...... 0gr,5553 (150 gynécées). Après dessiccat. 0gr,1336 Résidu......... 24,05 %		

Ce Tabl

AZOTE TOTAL (par la chaux sodée).	EXTRAIT AQUEUX alcoolique (azotates).	AZOTE DU RÉSIDU insoluble dans l'alcool aqueux.
…ont été pris sur des inflorescences séparées des pieds.		
	Pédoncules floraux.	
…ids de substance …sèche.. $0^{gr},3767$ …z....... $0^{gr},0107$ …apporté à la plante sèche.. 2,84 %	Poids de substance sèche.... $1^{gr},4578$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},3701$ Gaz recueilli..... $1^{cc},4$ à 22° et 760^{mm} (Corrigé.................... $1^{cc},2$) Après $FeSO^4$, résidu.......... $0^{cc},4$	$Az = 0^{gr},0285$.
	Calices et réceptacles.	
Poids de substance sèche.. $0^{gr},1991$ Az....... $0^{gr},007$ Rapporté à la plante sèche.. 3,51 %	Poids de substance sèche.... $0^{gr},7819$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},1893$ Gaz recueilli, non coloré par $FeSO^4$ (AzO^2 nul)........ $0^{cc},2$	$Az = 0^{gr},0214$.
	Corolles.	
	Poids de substance sèche.... $0^{gr},9573$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},3927$ Gaz recueilli, non coloré par $FeSO^4$ (AzO^2 nul)........ $0^{cc},3$	$Az = 0^{gr},0071$.
	Anthères.	
	Poids de substance sèche.... $0^{gr},46$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},1671$ Gaz recueilli : bulle gazeuse non mesurable et non colorée par $FeSO^4$ (nul).	$Az = 0^{gr},0071$.
	Gynécées.	
	Poids de substance sèche.... $0^{gr},1336$ Quantité dissoute et introduite dans l'appareil à AzO^2 $0^{gr},0508$ Gaz : bulle non mesurable et non colorée par $FeSO^4$ (AzO^2 nul).	$Az = 0^{gr},0039$.
…suite au précédent.		

DONNÉES RÉDUITES.

Voici un exemple numérique de ce genre de calcul :

Le 12 juin 1883, on a récolté quatre pieds de Bourrache : leur poids total à l'état humide était égal à $98^{gr},036$;

Soit en moyenne $24^{gr},509$ pour un seul pied humide.

Les poids des diverses parties, dans l'état initial, étaient :

	gr		gr
Feuilles : limbes (4 pieds)	28,735,	soit pour 1 pied moyen.	7,184
Tiges et pétioles (4 pieds)	29,503	»	7,376
Racines (4 pieds)	28,633	»	7,158
Inflorescences (9 pieds)	20,187	»	2,243
Radicelles (16 pieds)	8,220	»	0,548
		1 pied total.......	$24^{gr},509$

En outre, on a récolté séparément sur un grand nombre de tiges des poils formant $1^{gr},279$, qui ont été analysés séparément, dans un but spécial.

Chacune des parties de la plante a été séchée séparément, ce qui a fourni pour 1 pied moyen :

	gr
Feuilles..................	0,8239
Tiges et pétioles..........	0,3663
Inflorescences..............	0,3052
Racines....................	0,5352
Radicelles................	0,0962
1 pied total.........	$2^{gr},1268$

La composition de la plante desséchée, rapportée à 100 parties, était donc

38,75
17,2
14,35
25,2
4,5
100,0

Chacune des parties de la plante a fourni des échantil-

lons, à l'aide desquels on a dosé l'azote (et, par suite, les albuminoïdes), les cendres solubles (carbonate de potasse), les cendres insolubles, l'extrait (hydrates de carbone solubles), le ligneux (et les hydrates de carbone insolubles) et enfin l'azotate de potasse.

Les poids des analyses ont été rapportés par le calcul au poids total de chacune des parties de la plante sèche, ce qui a donné les Tableaux ci-dessous :

Feuilles.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes	gr 0,191	23,1
Carbonate de potasse	0,063	7,9
Cendres insolubles	0,091	11,0
Extrait (hydr. solubles)	0,098	11,8
Ligneux et divers	0,381	46,2
Total	0gr,824	100,0
Azotate de potasse	0gr,00735	0,9

Tiges.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes	gr 0,0235	6,5
Carbonate de potasse	0,057	15,9
Cendres insolubles	0,019	5,4
Extrait (hydr. solubles)	0,155	42,2
Ligneux et divers	0,112	30,0
Total	0gr,3665	100,0
Azotate de potasse	0gr,037	10,1

Fleurs.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes	gr 0,056	18,8
Carbonate de potasse	0,015	5,0
Cendres insolubles	0,021	6,8
Extrait (hydr. solubles)	0,044	14,7
Ligneux et divers	0,169	54,7
Total	0gr,305	100,0
Azotate de potasse	nul	»

	Racines.	
	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes.........	gr 0,034	6,6
Carbonate de potasse..	0,059	11,7
Cendres insolubles....	0,037	7,0
Extrait (hydr. solubles)	0,137	25,7
Ligneux et divers.....	0,268	49,0
Total............	0gr,535	100,0
Azotate de potasse....	0gr,0416	7,9

	Radicelles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes.........	gr 0,005	5,2
Carbonate de potasse..	(0,011 env.)	»
Cendres insolubles....	(0,008 env.)	»
Extrait (hydr. solubles)	0,014	14,6
Ligneux et divers.....	(0,058 env.)	»
Total.............	0gr,096	100,0
Azotate de potasse....	0gr,00203	2,2

	PLANTE TOTALE.	
	Poids absolu.	Poids relatif.
Albuminoïdes.........	gr 0,309	14,7
Carbonate de potasse..	0,204	9,6
Cendres insolubles....	0,176	8,3
Extrait (hydr. solubles)	0,448	21,1
Ligneux et divers.....	0,989	46,3
Total.............	1gr,126	100,0
Azotate de potasse....	0gr,0877	4,2

On voit combien sont nombreuses les analyses exécutées dans le cours de nos études. La Bourrache seule, par exemple, examinée pendant le cours de sa végétation, a exigé dix groupes d'analyses complètes, pareilles à celui dont nous venons de résumer les Tableaux.

ÉTUDE SUR LA MARCHE GÉNÉRALE DE LA VÉGÉTATION DANS UNE PLANTE ANNUELLE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

LES DIVERSES PARTIES DE LA PLANTE.

Pour définir le développement d'un principe immédiat déterminé, il convient de préciser d'abord la marche générale de la végétation, à un double point de vue, savoir :

1° La composition relative et l'accroissement des diverses parties de la plante :

Feuilles, tige, racine, inflorescences, etc. ;

2° La formation et l'accumulation des principes immédiats et matériaux essentiels :

Principes ligneux, principes albuminoïdes, hydrates de carbone solubles (extrait), sels de potasse, matières fixes insolubles.

Cette étude doit être accomplie aux différentes époques de la végétation et dans les diverses parties de la plante; elle doit être contrôlée en répétant les expériences sur diverses espèces, les conclusions n'étant strictement applicables qu'aux groupes mêmes des plantes examinées.

Comparons d'abord les poids relatifs des diverses parties de la plante, ces parties étant pesées à l'état sec. Nous y joindrons le poids total, comme terme de comparaison; ce poids n'ayant d'ailleurs rien d'absolu et étant susceptible de varier d'un pied à l'autre, entre des limites étendues.

Nous avons opéré sur dix espèces distinctes, dont la plupart appartiennent à la famille des Amarantacées, toutes génératrices du salpêtre, l'un des objets essentiels de notre recherche.

I. — BOURRACHE.

Soit d'abord la Bourrache (*Borrago officinalis*), Borraginées. Voici les poids de la plante et de ses diverses parties, à différentes époques et sur des échantillons placés dans des conditions de végétation différentes.

1. On a pesé un lot de graines et on a trouvé, pour le poids d'une seule graine, la valeur moyenne.

$0^{gr},01508$, humide;

Et $0^{gr},0139$, sec.

Ainsi, la graine contenait 8,7 centièmes d'eau.

2. Une première analyse, faite le 26 avril 1883, a porté sur le végétal entier; le poids de la plante étant trop faible pour se prêter à des études de répartition.

Nous avons trouvé :

		Poids moyen d'un végétal.
	gr	gr
Poids de 6 végétaux humides.........	0,3483	0,05805
Après dessiccation à 110°............	0,1012	0,01687
30 autres végétaux avant dessiccation pesaient..........................	1,9212	0,06202

On voit que le poids moyen d'un végétal humide dans son état normal et à ce moment était voisin de $0^{gr},060$.

Le poids d'un végétal sec a varié de $0^{gr},0149$ à $0^{gr},0169$.

Sur 100 parties, 1 végétal renfermait :

Matière sèche.........	29,05
Eau..................	70,95
	100,00

Le poids du végétal sec, à ce moment, différait peu de celui de la graine; le poids de la portion des tissus détruits, ou disséminés dans le sol, compensant celui des organes de nouvelle formation. Mais la quantité d'eau avait augmenté considérablement; elle avait passé de $0^{gr},011$ à $0^{gr},041$.

La végétation a été peu active à ses débuts, à cause de la température demeurée assez basse. Un mois après, la végétation avait acquis une certaine puissance et nous avons fait de nouvelles analyses, en séparant cette fois la plante en ses diverses parties.

3. 29 mai 1883. Nous avons trouvé, en opérant sur trois pieds :

		Pour un pied moyen.
	gr	gr
Poids des feuilles (limbes) à l'état humide.	23,65	7,88
Poids des tiges, pétioles, grosses nervures, réunies, humides.	16,05	5,35
Poids des racines et radicelles de 40 pieds..	15,70	0,39
L'inflorescence n'existait pas encore.	0,0	0,0
Poids d'un pied moyen (humide)..		13gr,62

Après dessiccation :

Les feuilles furent réduites à 3gr,044; soit 12,9 centièmes du poids de la matière humide.

Les tiges, pétioles, etc., se réduisirent à 1gr,0725; soit 6,7 centièmes du poids de la matière humide.

Les racines à 1gr,8831; soit 12,0 centièmes du poids de la matière humide.

On voit que la dose de l'eau dans les tiges et pétioles était à peu près double de ce qu'elle était dans les feuilles ou les racines : probablement parce que les tiges, pétioles, nervures, sont le siège principal de la circulation des liquides.

La proportion de la matière sèche dans le végétal entier était de 10,4 centièmes.

Les poids précédents, rapportés à un pied moyen, donnent :

	gr
Feuilles	1,015
Tige, pétioles, nervures	0,3575
Racines et radicelles	0,047
Poids total d'un pied sec....	1gr,4195

La proportion relative des diverses parties est la suivante, sur 100 parties :

	Plante humide.	Plante sèche.
Feuilles..................	57,9	71,5
Tige et pétioles..........	39,3	25,2
Racines et radicelles.....	2,8	3,3
Inflorescences............	0,0	0,0
	100,0	100,0
Poids total de la plante...	13gr,62	1gr,4195

On voit que le poids total de la plante, dans son état d'humidité naturelle, était devenu 230 fois aussi considérable que celui de la graine. A l'état sec, il avait augmenté dans la proportion de 1 à 90.

L'eau s'était accrue également, et même en plus forte proportion relative; car elle avait passé de la dose de 8,7 centièmes (graine) à 71 centièmes (jeune plante); puis à 90 centièmes.

La plante contient donc à ce moment, absolument et relativement, beaucoup plus d'eau qu'aux débuts de la végétation : circonstance qui coïncide avec une proportion plus grande des principes solubles et avec une activité plus grande de l'évolution physiologique.

4. La végétation poursuivant son cours, les inflorescences se montrèrent. Cependant, le 12 juin, elles n'avaient pas encore donné naissance à des fleurs apparentes. A ce moment, on a prélevé quatre pieds pour les analyses. Mais nous croyons inutile de reproduire toutes les données de nos cahiers d'analyse, avec la même minutie que ci-dessus ; il suffit d'avoir donné une notion précise de la marche suivie et nous nous bornerons désormais à transcrire les données fondamentales. Ces données suffiraient d'ailleurs pour reconstituer tous les chiffres, si l'on en éprouvait le désir.

Nous avons trouvé le 12 juin :

Poids moyen d'une plante humide.	25gr, 509
Poids moyen d'une plante sèche...	2gr, 127

Composition relative :

Matière sèche....................	8,66
Eau..............................	91,34
	100,00

	Poids de la matière sèche, pour 100 parties du végétal.	Rapport de la matière sèche à la matière humide dans chaque partie.
Feuilles............	38,7	11,5 centièmes
Tiges et pétioles....	17,2	5,0 »
Racines............	25,2	7,5 »
Radicelles..........	4,5	17,5 »
Inflorescence........	14,4	13,6 »
Total.....	100,0 Rapport moyen.	8,7 »
Poils...............		15,9 »

A ce moment les poids relatifs de l'eau et de la matière sèche ne diffèrent pas beaucoup de ceux qui ont été observés dans la période précédente, soit dans la plante totale (8,7 au lieu de 10,4), soit dans chacune de ses parties.

Feuilles.......	11,5	au lieu de	12,9 centièmes
Tiges.........	5,0	»	6,7
Racines.......	7,5	»	12,0

On voit cependant que l'eau a augmenté partout.

Enfin, aux deux moments envisagés, l'eau est toujours prépondérante dans la tige et les parties congénères, siège principal de la circulation.

A cet égard, l'analyse comparative des racines et des radicelles est instructive, les radicelles étant bien moins aqueuses; car les racines contiennent 7,5 centièmes de

matière sèche et 92,5 d'eau, et les radicelles 17,5 centièmes de matière sèche et 82,5 d'eau.

De même les poils (15,9 centièmes de matière sèche), comparés à la tige et aux pétioles (5,0 centièmes de matière sèche).

5. Comme terme de comparaison, nous avons cru utile d'examiner le même jour (12 juin) un pied de la même plante, dont la végétation avait eu lieu moins régulièrement et qui était un peu étiolé.

Voici les poids observés :

	Humide.	Sec.	Poids de la mat. sèche pour 100 parties du végétal.	Rapport de la mat. sèche au poids de la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr	centièmes	centièmes
Feuilles...........	15,554	1,307	53,4	8,40
Tige et pétioles...	14,013	0,753	30,8	5,37
Racines...........	1,628	0,156	6,4	9,57
Inflorescences.....	2,116	0,230	9,4	10,88
Total.....	33gr,311	2gr,446	100,0	7,34

Un certain nombre de feuilles jaunies ont été examinées séparément. Par suite de leur état physiologique, elles avaient déjà perdu la plus grande partie de leur eau primitive; car elles contenaient 78,7 de matière sèche.

Mais si l'on met ces feuilles à part, on voit que les autres parties, demeurées vertes, n'ont pas changé notablement dans leur état d'hydratation.

La proportion des racines et des inflorescences, relativement au reste de la plante, est moindre que dans l'autre analyse. Mais ceci peut tenir à une différence individuelle.

6. Une autre analyse a été faite sur un pied de Bourrache arraché le 24 juillet 1883. Mais, par suite d'un accident, les pesées ont été faites seulement vingt-quatre heures

après l'arrachage : aussi les doses d'eau sont-elles bien moindres que dans les analyses précédentes. En effet, on a trouvé sur 100 parties de chaque portion :

	Matière sèche.	
Feuilles	19,2	centièmes
Tiges, etc	11,1	»
Racines, etc	12,1	»
Inflorescences	16,0	»

En raison de cette circonstance, nous avons cru devoir éliminer cette analyse ; le commencement de dessiccation spontanée de la plante ayant pu altérer la répartition des principes solubles.

7. Le 7 septembre, la végétation de la Bourrache touchait à son terme, la floraison était terminée et la fructification s'accomplissait. En même temps un certain nombre de pieds avaient éprouvé une dessiccation spontanée, plus ou moins avancée. C'est pourquoi la dose de l'eau n'a rien d'absolu. Trois analyses complètes ont été effectuées; il suffira d'en donner ici deux.

Première analyse : plante en bon état, un pied :

	Humide.	Sec.	Rapport de la mat. sèche au poids total dans chaque partie.
	gr	gr	centièmes
Feuilles	8,03	6,043	75,0
Tiges	120,00	25,259	21,0
Racines	18,77	2,852	15,2
Inflorescences	42,01	16,100	38,3
	188gr,80	50gr,254	26,6

On déduit de ces nombres la composition centésimale suivante :

Poids relatifs.

Feuilles................	12,0	centièmes
Tiges, etc..............	50,3	»
Racines.................	5,7	»
Inflorescences..........	32,0	»
	100,0	

Plante sèche, poids total : 50gr,254.

8. Donnons encore les nombres suivants, relatifs à une plante séchée sur pied, qui a été isolée et soumise à l'analyse le même jour. Ici les dosages d'eau ont moins d'intérêt.

Poids total de la plante humide : 40gr,71 ;

Plante sèche : 34gr,073.

	Poids de la mat. sèche pour 100 parties du végétal total.		Rapport du poids de la matière sèche à celui de la matière humide dans chaque partie.
			centièmes
Feuilles..........	20,0		86,9
Tiges, etc........	43,0		81,1
Racines...........	8,6		82,0
Inflorescences, etc.	28,4		84,7
	100,0	Plante totale...	83,7

D'après l'ensemble de ces données, on voit d'abord que, pendant le cours annuel de la végétation, le poids absolu de la plante et celui de ses diverses parties vont en croissant; ce qui est parfaitement connu d'ailleurs. Une graine de bourrache pesant 0gr,0139 à l'état sec a fourni ainsi une plante pesant jusqu'à 50gr,254; toujours à l'état sec.

En outre, la tige devient de plus en plus prépondérante par rapport aux feuilles; le rapport des poids de ces deux portions de la plante au poids total du végétal ayant présenté les valeurs successives que voici :

	Feuilles.	Tiges.
29 mai........	71,5	25,2
12 juin........	38,7	17,2
	53,4	30,8
24 juillet......	19,2	11,1
7 septembre...	12,0	50,3
	20,0	43,0

On voit que le rapport de la tige aux feuilles a passé de 1:3 à 2:1 et même jusqu'à 4:1; c'est-à-dire que le poids relatif de la tige augmente sans cesse, tandis que celui des feuilles diminue.

La racine a joué un instant le rôle d'une réserve, où les matières formées par la plante se sont accumulées. En effet, le 29 mai, elle formait 3,3 centièmes du poids total de la plante.

Le 12 juin.........	29,7 centièmes
Le 7 septembre....	5,7 »
	8,6 »

Cependant, aux débuts comme à la fin de la végétation, la proportion relative de la racine est faible.

Les inflorescences jouent un rôle à part, leur importance croissant avec celle des fonctions de reproduction, à mesure que la végétation s'avance.

Leur poids, d'abord nul (29 mai), s'élevait, par rapport à la plante sèche :

Le 27 juin, à........	14,4 centièmes
	9,4 »
Le 6 septembre......	16,1 »
	28,4 »

Dans cet intervalle, la plante avait développé successivement sa floraison et sa fructification.

Pour analyser plus complètement les phénomènes, nous avons cherché à écarter l'influence des fonctions de reproduction sur la végétation. A cet effet nous avons analysé :

D'abord un pied, à végétation vigoureuse, mais retardée,

sur lequel les inflorescences s'étaient à peine développées;

Puis un pied normal, sur lequel nous les avons écartées dans l'analyse;

Et enfin un autre pied, sur lequel elles ont été systématiquement retranchées, au fur et à mesure de leur apparition et pendant deux mois et demi, c'est-à-dire pendant toute la durée de la végétation. Tout se réduit alors aux fonctions de nutrition.

Voici ces trois analyses, qui sont fort instructives.

9. 22 juin 1883. Pied vigoureux sans inflorescences sensibles (végétation naturelle retardée) :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal sec total.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	47,0	7,073	34,3	15,0
Tiges	113,5	8,813	42,7	7,7
Pétioles et grosses nervures	32,0	2,773	13,4	8,7
Racines	17,5	1,428	6,9	8,1
Radicelles	3,0	0,563	2,7	18,9
	213gr,0	20gr,650	100,0	9,7

10. 30 juin 1883. Pied dont les inflorescences ont été écartées au moment de l'analyse :

	Humide.	Sec.
	gr	
Feuilles	5,398	31,5 centièmes
Tiges et pétioles	10,070	58,8 »
Racines	1,656	9,7 »
	17gr,124	100,0

11. 7 septembre 1883. Pied dont les inflorescences avaient été détruites systématiquement au fur et à mesure, pendant deux mois et demi de végétation :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal sec total.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles..........	10,21	8,20	17,4	80,3
Tiges............	220,00	34,35	72,8	15,6
Racines.........	32,18	4,61	9,8	14,3
	262gr,39	47gr,16	100,0	18,0

On voit que la prépondérance de la tige s'accentue davantage, et cela d'autant plus que la végétation de la plante poursuit plus loin son cours; car elle forme, le 22 juin, 42,7 centièmes du poids total.

Au lieu de.................... { 12,7 à 30,8 } 12 juin.

Et 72,8 centièmes le 7 septembre,

Au lieu de..... 50,3 dans un pied qui a fructifié.

Ainsi la suppression des organes de la reproduction dans la plante profite à la nutrition générale; phénomène qui se produit aussi chez les animaux, et qui est utilisé couramment sur les bêtes destinées à l'alimentation humaine.

A un autre point de vue, on peut remarquer que la plante annuelle privée d'inflorescences tend à se rapprocher de plus en plus par sa composition des arbres et des végétaux permanents.

Tels sont les résultats généraux fournis par l'étude du développement comparatif des diverses parties et organes d'une plante annuelle; ils seront confirmés dans les Mémoires suivants par l'analyse et la détermination de la composition immédiate de chacune de ces parties.

Mais, auparavant, il importe de poursuivre l'exposition des résultats observés sur d'autres espèces que la Bourrache. En effet, le nombre des végétaux est si grand, et les conditions de leur vie sont tellement variées, que l'on ne saurait espérer les éclaircir d'une manière générale par des études faites sur une espèce unique. La discussion immédiate de celles-ci, envisagées isolément, nous a paru indispensable pour préciser le problème et le rapporter à des données bien définies : c'est à ce titre que nous avons exposé d'abord nos recherches sur la Bourrache. Mais, pour parvenir à des notions plus générales, nous avons jugé nécessaire d'étudier simultanément la marche annuelle de la végétation dans neuf autres plantes ; toutes choisies d'ailleurs, sauf une, dans le groupe de celles qui produisent le salpêtre en abondance : attendu que nous nous proposions comme objet final l'étude même de la production de ce principe immédiat.

Nous allons donner les Tableaux qui résument cette vaste série d'analyses, en en comparant brièvement les résultats avec ceux que nous venons de publier plus en détail sur la Bourrache.

II. — AMARANTUS CAUDATUS (queue-de-renard).

1. Une graine pèse en moyenne :

A l'état humide, $0^{gr},00074$;

Sèche, $0^{gr},00063$.

Elle contient : 14,8 centièmes d'eau,

Et 85,2 centièmes de matière sèche.

Ces déterminations ont été faites sur 20^{gr} de matière.

2. 20 avril. Plante semée sous châssis.

A l'époque du repiquage, 1 végétal pèse :

Humide : $0^{gr},0107$;

Sec, $0^{gr},00127$;

C'est-à-dire que le rapport de la matière sèche au poids total est 11,9 centièmes.

A ce moment, le poids de la matière sèche a seulement doublé; mais en même temps la plante s'est chargée de l'eau nécessaire à son évolution physiologique.

3. 29 mai. Végétation commençante. La plante a été repiquée en pleine terre. On a opéré sur 49 pieds réunis et on a pris la moyenne des résultats.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	1,757	0,299	49,0	17,0
Tiges	2,433	0,245	40,2	10,1
Racines.........	0,444	0,066	10,8	15,0
Plante totale..	4gr,634	0gr,610	100,0	13,3

Les feuilles sont prépondérantes;

La dose d'eau est très élevée dans toutes les parties : elle est maximum dans la tige, siège principal de la circulation de la sève.

4. 30 juin. Floraison commençante. On a opéré sur 6 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	27,78	6,53	40,45	23,5
Tiges.........	61,67	6,45	39,95	10,5
Racines	12,44	2,57	15,9	20,6
Inflorescence..	2,81	0,60	3,7	21,4
Total.......	104gr,70	16gr,15	100,0	15,4

Le poids absolu de la plante est devenu 25 fois aussi grand.

Le poids de la tige égale maintenant celui des feuilles, et les racines se sont accrues également.

La matière sèche a augmenté en proportion relative dans les feuilles; mais elle demeure la même dans la tige.

Une détermination spéciale a été faite sur une racine pivotante, qui pesait $31^{gr},98$. Elle renfermait $17^{gr},1$ de matière sèche. Elle était donc plus aqueuse que l'ensemble des racines : ce qui s'accorde avec les analyses relatives aux radicelles, moins aqueuses en général que les racines principales.

Nous avons poursuivi ces déterminations. Observons ici que l'époque de la floraison est tardive chez les Amarantes.

5. 11 septembre. Floraison.

Le développement de la plante étant devenu très considérable, on a dû se borner à opérer sur un pied unique, choisi comme moyenne, d'après son aspect, au milieu du champ d'Amarantes.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	80,0	28,53	16,0	35,7
Tiges	170,0	50,59	28,5	29,8
Racines.........	47,0	18,44	10,4	39,2
Inflorescences...	205,0	80,24	45,1	39,1
Plante totale..	$502^{gr},0$	$177^{gr},80$	100,0	35,4

Le poids de la plante a quintuplé dans les deux derniers mois; les feuilles n'en forment plus que la sixième partie, au lieu de la moitié (le 29 mai); mais il y a compensation par les inflorescences, qui forment près de la moitié du poids total.

La matière fixe est aussi en proportion relative de moitié

plus forte dans les feuilles; elle a triplé dans la tige et doublé dans les racines : ces relations sont caractéristiques du progrès dans la vie de la plante. En effet, on remarquera que la plante, prise en masse et dans son plein développement, est moins riche en eau, comme proportion relative, qu'au moment de sa première évolution; car elle contenait :

Le 20 avril.......	88,1	centièmes d'eau
Le 29 mai........	86,7	»
Le 30 juin.......	84,6	»
Le 11 septembre..	65,6	»

Cette remarque n'est pas spéciale au cas particulier que nous envisageons ici et elle répond au système général de la nutrition de la plante : les principes insolubles se formant et s'accumulant peu à peu dans les divers organes, de façon à en accroître le poids total en diminuant, d'autre part, le poids relatif de l'eau et des principes solubles qui y circulent.

6. 19 octobre. Ce travail de perte d'eau se poursuit pendant la fin de la vie du végétal; mais il affecte alors un caractère tout différent, car il répond à une diminution de vitalité, la floraison étant accomplie, et la plante se desséchant peu à peu sur pied. C'est ce que montre l'analyse suivante :

	Humide.	Sèche.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles.........	50,0	43,70	15,2	87,4
Tiges...........	85,0	63,78	22,1	75,0
Racines.........	14,5	12,30	4,3	84,8
Inflorescences...	200,0	168,12	58,4	84,1
	349gr,5	287gr,90	100,0	82,4

A ce moment, la proportion relative des feuilles et de la racine va sans cesse en diminuant; celle de la tige a peu varié; tandis que celle des inflorescences devient au contraire énorme, comme l'apparence des Amarantacées le fait pressentir d'ailleurs à première vue.

III. — AMARANTUS NANUS (à feuilles rouges).

1. Une graine pèse :

0gr,00079, humide;

Sèche, 0gr, 00066.

Ce qui fait 84,8 centièmes de matière sèche.

Cette détermination a été faite sur 20gr de matière.

2. 29 mai. Végétation commençante, après repiquage. On a opéré sur 16 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles............	1,565	0,2694	52,0	17,2
Tiges et pétioles ...	1,567	0,1765	34,1	11,8
Racines............	0,266	0,0497	9,6	17,9
Panicules..........	0,122	0,0221	4,3	18,0
Plante totale.....	3gr,520	0gr,5177	100,0	14,7

Les proportions relatives des diverses parties et leur état d'hydratation diffèrent peu des mêmes données dans l'*Amarantus caudatus,* à la même époque; sauf que les panicules se sont développés plus rapidement.

3. 22 juin. Début de la floraison. On opère sur 8 pieds et on prend la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	7,95	1,781	37,5	22,4
Tiges	9,29	1,344	28,3	14,5
Racines	2,39	0,739	15,5	30,9
Fleurs	4,00	0,886	18,7	22,1
Plante totale	23gr,63	4gr,750	100,0	25,2

Observations analogues à celles de l'analyse précédente.

4. 30 juin. Floraison peu avancée. On opère sur 7 pieds et on prend la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	35,715	7,218	47,1	20,2
Tiges	47,858	5,561	36,3	11,6
Racines	7,572	1,598	10,4	21,1
Fleurs	4,385	0,959	6,3	21,9
Plante totale	95gr,530	15gr,336	100,0	16,05

Ces analyses répondent à la même période que les précédentes et en confirment la signification.

5. 7 septembre 1884. La floraison est devenue prépondérante. On opère sur un pied choisi.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	35,00	14,01	11,4	40,0
Tiges	65,00	16,49	13,4	25,4
Racines	10,92	3,78	3,1	34,6
Fleurs	260,00	88,79	72,1	34,1
Plante totale	370gr,92	123gr,08	100,0	33,2

Les conclusions sont toujours les mêmes que pour l'*Amarantus caudatus*. La prépondérance des inflorescences devient énorme à la fin. La dessiccation finale ou marcescence de la plante est très accusée.

IV. — Amarantus giganteus.

L'accroissement de la plante, stationnaire pendant deux mois, s'est fait tout d'un coup.

1. 1 graine moyenne pèse :

0gr, 00076 humide;

0gr,00064 sèche.

Ce qui fait 84,5 centièmes de matière sèche.

2. 26 avril. 1 végétal humide pèse 0gr, 0067;

Sec, 0gr, 0022.

Matière sèche, 30 centièmes.

C'est l'époque du repiquage.

3. 29 mai. Végétation commençante. On opère sur 92 pieds et on prend la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles (limbes)...	0,165	0,0392	42,6	23,7
Tiges	0,175	0,0298	32,4	17,0
Racines	0,030	0,0082	8,9	27,5
Infloresc., panicules.	0,068	0,0148	16,1	21,7
Plante totale....	0gr,438	0gr,0920	100,0	21,0

Plante riche en eau, surtout dans la tige; prépondérance des feuilles.

4. 22 juin. On opère sur 8 pieds et on prend la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	3,275	0,7674	24,7	23,3
Tiges et pétioles...	5,212	1,0690	34,6	20,5
Racines............	1,125	0,3530	11,4	31,2
Fleurs	3,900	0,9142	29,3	23,4
Plante totale.....	13gr,512	3gr,1036	100,0	23,0

La tige devient plus importante; elle est très riche en eau, en raison de ses fonctions.

5. 16 juillet. Un pied. Début de la floraison sur ce pied.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles...........	195,0	34,49	44,3	17,7
Tiges	380,0	34,51	44,4	9,1
Racines	65,5	6,17	7,9	9,1
Radicelles.........	15,1	2,61	3,4	17,3
Infloresc. { Fleurs..	25,45	5,44	7,0	21,3
Infloresc. { Axe....	3,7	1,22	1,6	32,8
Plante totale.....	686gr,75	84gr,44	100,0	12,3

La richesse en eau de la plante, ainsi que celle de la tige, est très grande; sans doute à cause de l'état de la saison. Les tiges et les feuilles sont prépondérantes; la floraison étant bien moins avancée qu'avec les pieds précédemment analysés.

6. 17 septembre. Floraison en plein épanouissement. Un pied.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles............	200	52,00	12,5	26,0
Tiges..............	700	150,57	36,3	21,5
Racines............	70	14,355	3,5	20,5
Radicelles..........	45	13,99	3,4	31,1
Inflorescences.......	585	184,275	44,4	31,5
Plante totale......	1600gr	415gr,19	100,0	26,0

Le rôle des inflorescences s'accuse, en même temps que celui des feuilles diminue. La tige est prédominante; elle renferme moins d'eau que dans les analyses précédentes; quoique l'eau y domine toujours, ainsi que dans les racines.

7. 19 octobre. Fin de la végétation. Un pied.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles............	49,0	43,38	13,6	86,5
Tiges..............	140,0	111,00	34,9	79,3
Racines............	40,0	32,69	10,3	81,7
Inflorescences.......	155,0	131,19	41,2	84,6
Plante totale......	384gr,0	318gr,26	100,0	82,9

La plante s'est desséchée sur pied; la proportion relative de ses parties était peu modifiée.

V. — Amarantus melancolicus ruber.

Végétation lente, floraison tardive, fructification imparfaite, si ce n'est dans quelques pieds chétifs.

1. Le poids de la graine n'a pas été déterminé. Mais il ne doit pas différer notablement de celui des trois espèces d'*Amarantus* étudiées à ce point de vue, lesquels oscillent autour de $0^{gr},0007$ humide et $0^{gr},0006$ sec.

2. Germination sous châssis, 26 avril. 1 végétal pèse :
Humide, $0^{gr},0060$;
Sec, $0^{gr},0018$.
Il contient 30,0 centièmes de matière sèche.

3. 27 mai. Après repiquage. Végétation commençante.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles........	0,724	0,188	65,8	26,0
Tige...........	0,314	0,068	23,9	21,7
Racines.........	0,105	0,0295	10,3	28,1
Plante totale..	$1^{gr},143$	$0^{gr},2856$	100,0	25,0

Les feuilles sont prépondérantes; la dose de l'eau n'est pas très grande relativement.

4. 16 juillet. Avant la floraison.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles.........	34,99	5,467	64,2	15,6
Tiges et pétioles..	21,54	2,116	24,9	9,8
Racines..........	7,51	0,927	10,9	12,4
Plante totale...	$64^{gr},04$	$8^{gr},510$	100,0	13,3

L'eau a augmenté dans la plante totale et surtout dans la tige, qui en contient les neuf dixièmes de son poids : proportion qui n'a guère été dépassée pour les Amarantes. Les feuilles sont prépondérantes.

5. 7 septembre. La floraison n'a pas encore eu lieu, malgré le développement considérable de la plante.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles........	218,80	53,380	39,8	24,4
Tiges et pétioles.	560,35	62,284	50,9	11,1
Racines........	62,44	12,498	9,3	20,0
Plante totale..	841gr,59	134gr,162	100,0	16,0

La tige est devenue prépondérante, sans être moins aqueuse : nous sommes toujours dans la période qui précède la reproduction.

6. 3 octobre. Floraison tardive. Pied moins développé que le précédent.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles........	85,0	26,627	46,8	26,6
Tiges..........	115,0	19,274	33,9	16,8
Racines........	17,98	4,971	8,7	27,6
Fleurs..........	28,09	6,043	10,6	21,2
Plante totale..	246gr,07	56gr,915	100,0	21,5

La tige est moins aqueuse, quoique toujours fort hydratée; les inflorescences jouent encore peu de rôle.

7. 19 octobre. Fin de la végétation. Pied chétif.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	10,33	3,420	25,5	33,1
Tiges	25,00	4,607	34,3	18,4
Racines	4,45	0,838	6,2	18,8
Fleurs	16,66	4,573	34,0	27,4
Plante totale	56gr,44	13gr,438	100,0	23,8

La végétation est épuisée, sans que la plante ait accompli son évolution régulière; l'état d'hydratation de ses diverses parties et leur proportion relative accusent cet état physiologique.

VI. — Amarantus pyramidalis.

1. Le poids de la graine n'a pas été déterminé (*voir* p. 439).

2. Le 26 avril, 1 végétal pèse :

0gr,00142 humide;

0gr,00102 sec.

Ce qui fait 71 centièmes de matière sèche.

3. 16 juillet 1883. Le développement du végétal est considérable ; mais la floraison est à peine ébauchée.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	170	29,75	36,5	17,5
Tiges	400	40,12	49,1	10,0
Racines	44,2	6,59	8,1	14,9
Radicelles	24,8	3,50	4,3	14,1
Fleurs	8,3	1,62	2,0	19,3
Plante totale	647gr,3	81gr,58	100,0	12,6

Prépondérance de la tige, qui offre en même temps la dose d'eau maximum.

4. 7 septembre 1883. Floraison.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles........	810	261,85	24,30	32,3
Tiges...........	2575	672,33	62,39	26,1
Racines........	220	56,78	5,27	25,8
Radicelles......	110	33,92	3,15	30,8
Fleurs..........	240	52,70	4,89	22,0
Plante totale..	3955gr	1077gr,68	100,00	27,2

Cette espèce se rapproche de l'*Amarantus giganteus*.

La tige reste prépondérante, mais la plante a commencé à s'enrichir en matières fixes, sans pourtant avoir donné lieu à un développement complet des organes de reproduction.

VII. — Amarantus bicolor.

1. Le poids de la graine n'a pas été déterminé (*voir* p. 439).

2. Le 26 avril, 1 végétal pèse :

0gr,0044 humide;

0gr,0022 sec.

Ce qui fait 50 centièmes de matière sèche.

3. Le 29 mai, on analyse la plante, après repiquage, et on opère sur 126 pieds. Voici les données pour une plante moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles..........	0,1786	0,0365	69,24	20,5
Tiges et pétioles...	0,0738	0,0119	22,59	16,1
Racines...........	0,0214	0,0043	8,17	20,3
Plante totale....	0gr,2738	0gr,0527	100,0	19,3

Prépondérance des feuilles; hydratation de la tige.

4. 7 septembre. La floraison n'est pas commencée, bien que la végétation soit très développée.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles..........	225	44,74	31,79	19,9
Tiges............	600	77,14	54,82	12,8
Racines..........	108	18,84	13,39	17,4
Plante totale....	933gr	140gr,72	100,00	15,1

La tige est devenue prépondérante et de plus en plus hydratée, comme il convient à la période initiale de la végétation.

5. 3 octobre. La floraison débute. Les pieds sont plus faibles que les précédents, et rappellent par leur végétation l'*A. melancolicus*. On a opéré sur 5 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles.........	6,00	2,13	13,24	35,5
Tiges............	42,00	10,73	66,69	25,6
Racines..........	4,91	1,08	6,71	21,9
Fleurs...........	6,40	2,15	13,36	33,6
Plante totale...	59gr,31	16gr,09	100,00	27,1

Tige prépondérante; les matériaux fixes s'y sont accumulés.

Il s'est produit ici une particularité, qui a donné lieu à une étude complémentaire. En effet, les graines de cette variété ont fourni en même temps des pieds de trois autres variétés, sensiblement différentes :

Les *A. sanguineus, paniculatus, speciosus*.

Ces pieds ont été aussi analysés après la floraison. Voici les résultats qui les concernent.

VII *bis*. *A. sanguineus*. — 16 juillet. On a opéré sur 2 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	41,5	11,159	42,68	26,7
Tiges	57,5	12,397	47,42	21,6
Racines	5,24	1,462	5,60	28,0
Fleurs	3,73	1,124	4,30	30,1
Plante totale	107gr,97	26gr,142	100,00	24,2

Malgré le peu de développement des fleurs et la prépondérance de la tige, l'état d'hydratation de celle-ci accuse une végétation déjà avancée et qui a donné lieu à une fabrication considérable de matériaux fixes.

VII *ter*. *A. paniculatus*. — 16 juillet. On a opéré sur 4 pieds et pris la moyenne :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	30,0	4,638	51,55	15,5
Tiges	41,25	3,238	36,00	7,8
Racines	9,30	1,120	12,45	12,0
Plante totale	80gr,55	8gr,996	100,00	11,2

Cet échantillon représente un état de végétation moins avancé que le précédent; les feuilles étaient prépondérantes, la tige très hydratée, les organes de reproduction non développés.

VII *quater*. *A. speciosus*. — 3 octobre. 1 pied.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles........	42,0	9,56	9,05	22,8
Tiges...........	120,0	20,46	19,38	17,0
Racines.........	22,56	5,15	21,59	22,8
Fleurs..........	195,0	52,77	49,98	27,1
Plante totale..	$379^{gr},56$	$82^{gr},94$	100,00	21,9

L'inflorescence est belle et forte; l'état d'hydratation de la tige et de la plante totale accuse un état correspondant de la végétation.

VIII. — Célosie panachée.

Cette espèce a donné lieu à un phénomène très digne d'intérêt et dont nous avons dû tenir compte dans nos analyses. En effet, elle s'est dédoublée en deux variétés, jaune et rouge. Mais le dédoublement n'est devenu manifeste qu'après la floraison. Au début, les analyses ont donc porté sur le mélange des deux variétés.

1. La graine n'a pas été analysée. Elle est comparable à celle des Amarantes (p. 439).

2. 26 avril. 1 végétal pèse :

Humide, $0^{gr},009$;

Sec, $0^{gr},0039$.

Soit 43 centièmes de matière sèche.

3. 29 mai. Plante lors du repiquage. On a opéré sur 70 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles...........	0,3107	0,0382	45,15	12,4
Pétioles et nervures.	0,3171	0,0313	37,00	9,9
Racines	0,1357	0,0151	17,85	11,1
Plante totale.....	0gr,7635	0gr,0846	100,00	11,1

Feuilles prépondérantes; plante totale et tige en particulier très hydratées, ce qui répond au commencement de la végétation.

4. 30 juin. La floraison ayant eu lieu, on a séparé les fleurs jaunes des fleurs rouges et on a analysé séparément les pieds correspondants.

Fleurs jaunes. On a opéré sur 9 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles..........	2,066	0,729	35,56	35,2
Tiges et pétioles..	2,944	0,776	37,86	26,4
Racines..........	0,831	0,303	14,78	36,4
Fleurs...........	0,723	0,242	11,80	33,4
Plante totale...	6gr,564	2gr,050	100,00	31,2

4 *bis*. Fleurs rouges. On a opéré sur 14 pieds et pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles.........	2,764	0,847	37,02	36,6
Tiges et pétioles..	3,657	0,835	36,50	22,8
Racines.........	1,764	0,368	16,08	21,3
Fleurs...........	0,828	0,238	10,40	28,8
Plante totale...	9gr,013	2gr,288	100,00	25,4

La tige et les feuilles sont prépondérantes, l'inflorescence peu développée.

Les nombres observés montrent d'ailleurs qu'il y a peu de différence, à ce moment, entre les deux variétés; sauf que la variété rouge semble un peu plus hydratée que la variété jaune.

5. 3 octobre. Variété jaune, 2 pieds. Moyenne :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles.....	4,525	1,446	10,15	31,9
Tiges.......	20,000	4,898	34,39	24,5
Racines.....	3,345	1,035	7,27	26,9
Fleurs.......	30,000	6,864	48,19	22,9
	58gr,370	14gr,244	100,00	24,4

Les tiges et surtout les inflorescences sont prépondérantes; le rôle des feuilles ayant diminué, sans doute parce qu'il se trouve suppléé par les inflorescences. L'accroissement comparatif de la tige est frappant, si l'on en compare le poids à celui des racines dans les n°s 4 et 5.

Enfin, le 5 octobre, la végétation de la Célosie est loin

d'avoir accompli son évolution normale; la période de fructification n'étant pas à son terme.

5 *bis*. 3 octobre. Variété rouge, 2 pieds. Moyenne :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	2,48	0,96	6,69	38,7
Tiges........	15,28	3,88	27,06	25,4
Racines......	2,50	0,68	4,74	27,3
Fleurs.......	35,00	8,82	61,51	25,2
	55gr,26	14gr,34	100,00	26,0

Le rôle des feuilles a diminué; la tige et surtout les inflorescences ayant augmenté. Enfin, d'après ces nombres, les deux variétés de Célosie offrent une grande analogie, sauf une prépondérance plus marquée des organes de reproduction dans la variété rouge; peut-être par suite des accidents de développement, car cette prépondérance ne se retrouve pas dans les analyses suivantes. Leur état d'hydratation est à peu près le même.

6. 19 octobre. Variété jaune, 2 pieds. Moyenne :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	2,9535	1,1265	9,94	38,1
Tiges	25,0000	4,7600	41,99	19,0
Racines	4,8900	0,8730	7,70	17,8
Fleurs.......	9,9625	4,5755	40,37	45,9
	42gr,8060	11gr,3350	100,00	26,5

La prépondérance de la tige s'est encore accusée : elle l'emporte ici même sur les inflorescences, les feuilles jouant un rôle minime : nous approchons du terme de la vie végétale.

6 *bis*. 19 octobre. Variété rouge, 2 pieds. Moyenne :

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	13,0	5,945	18,14	45,7
Tiges	82,5	16,465	50,24	20,0
Racines......	9,95	1,865	5,69	18,7
Fleurs.......	20,0	8,500	25,93	42,5
	125gr,45	32gr,775	110,00	26,1

La tige et les inflorescences prédominent également; la tige, surtout à la fin; quoique la floraison se soit effectuée tardivement et d'une façon incomplète. Dans la variété rouge, la prépondérance finale de la tige est plus accusée que dans la variété jaune.

L'état moyen d'hydratation de la plante a peu varié du 30 juin au 19 octobre.

En somme, la Célosie se rapproche beaucoup des Amarantes par la marche de sa végétation.

Voici maintenant des analyses moins complètes, mais relatives à des végétaux de deux familles très différentes des précédentes et qui ne sont pas, à proprement parler, des plantes à salpêtre.

IX. — Grande Consoude (Borraginées).

27 mai 1883 :

	Humide.	Sèche.	Composition centésimale. Végétal total sec.
	gr	gr	
Feuilles	23,10	6,40	37,4
Tiges et pétioles	22,80	3,25	18,9
Racines	22,70	7,51	43,7
Plante totale	68gr,6	17gr,16	100,0

Les fleurs avaient été mises à part; le poids en était très faible :

	Humide.	Sec.
139 corolles recueillies sur plusieurs pieds pesaient	6gr,6715; soit 0gr,048 par corolle.	0gr,007
250 calices recueillis sur plusieurs pieds pesaient	5gr,2774; soit 0gr,0203 par calice.	0gr,004

On remarquera que les racines sont volumineuses et forment une fraction considérable du poids total. Les feuilles sont aussi très importantes; la tige joue un rôle relatif moins accusé que dans les plantes précédentes.

X. — Luzerne (Légumineuses).

1. 25 juin 1883. 92 pieds; on a pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	1,0869	0,2282	37,03	21,0
Tiges	1,5543	0,2915	47,29	18,8
Racines	0,3875	0,0966	15,68	24,8
Plante tot.	3gr,0487	0gr,6163	100,00	20,3

La tige est prépondérante et les feuilles jouent un rôle notable.

2. 3 octobre 1883. Regain. 5 pieds; on a pris la moyenne.

	Humide.	Sec.	Proportion centésimale. Végétal total sec.	Rapport de la mat. sèche à la mat. humide dans chaque partie.
	gr	gr		centièmes
Feuilles	2,36	0,590	22,47	25,0
Tiges........	3,31	0,796	30,31	24,1
Racines	2,67	1,240	47,22	26,4
	8gr,34	2gr,626	100,00	31,5

D'après ces nombres, la marche de la végétation est, comme on pouvait le prévoir, sensiblement différente dans une plante herbacée, que l'on fauche et qui repousse du pied, en fournissant un regain, telle que la luzerne: la racine prend alors, à la fin, une importance spéciale.

Voilà les résultats des analyses effectuées sur les dix espèces annuelles que nous avons étudiées, au point de vue de l'accroissement général et de la répartition de cet accroissement entre les divers organes et parties de la plante.

Les uns de ces organes, tels que les feuilles, et spécialement le limbe, qui comprend les parties vertes, représentent surtout les organes où se produisent d'abord les phénomènes chimiques de la nutrition. Les feuilles, en particulier, sont le siège des actions réductrices, qui se développent d'abord et qui s'exercent à la fois sur l'acide carbonique de l'air, sur l'eau empruntée au sol et à l'atmosphère, sur les azotates et autres sels suroxydés, contenus ou formés dans la tige. Plus tard, c'est encore dans les feuilles que se pro-

duit l'accumulation de certaines réserves, ainsi que celle des composés insolubles vers la fin de la végétation.

Les organes de reproduction sont absents au début de la végétation : plus tard, ils deviennent le siège d'un travail chimique fondamental, pendant la floraison et la fructification. Ce travail est complexe. Pendant la floraison, l'oxydation est assez active ; mais plus tard les hydrates de carbone insolubles, tels que l'amidon et certains principes azotés, s'accumulent dans la graine. Dans des espèces autres que celles que nous avons analysées, il conviendrait d'étudier aussi la formation des corps gras et leur accumulation dans la graine.

Quant aux racines, non seulement elles interviennent pour absorber l'eau et les sels solubles du sol ; mais elles remplissent aussi un rôle chimique et physiologique analogue à celui de la tige, dont elles sont la continuation. En outre, elles jouent à un certain moment le rôle de magasins, où s'accumulent les réserves.

Les tiges, auxquelles nous avons adjoint d'ordinaire, dans nos analyses, les pétioles et grosses nervures ; les tiges, disons-nous, sont le siège principal de la circulation des humeurs, pendant la vie du végétal. Elles sont en outre, comme nous le montrerons, et surtout pendant les périodes de grande vitalité, le siège de phénomènes d'oxydation très actifs. Enfin, plus tard, et à mesure que la végétation annuelle approche de son terme, les tissus ligneux se forment dans la tige et s'y accumulent.

Nous avons dû signaler ici ces faits, par anticipation sur les résultats du Mémoire suivant, et insister sur la signification générale de ces métamorphoses et accumulations de matières, afin de faire comprendre plus nettement l'origine des mutations et accroissements relatifs des diverses parties du végétal, tels que nous venons de les préciser par les analyses contenues dans le présent Mémoire.

ÉTUDE SUR LA MARCHE GÉNÉRALE DE LA VÉGÉTATION DANS UNE PLANTE ANNUELLE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

TROISIÈME MÉMOIRE.

PRINCIPES IMMÉDIATS ET FONDAMENTAUX DANS LA PLANTE TOTALE.

Examinons maintenant la formation et l'accumulation des principes immédiats et matériaux fondamentaux de la plante, à savoir :

Les principes ligneux et hydrates de carbone insolubles;

Les hydrates de carbone solubles et matières extractives;

Les principes albuminoïdes;

Les sels solubles, définis par la proportion du carbonate de potasse des cendres;

Enfin les matières fixes susceptibles de devenir insolubles par incinération.

Les procédés par lesquels on détermine la proportion de ces divers principes et la signification générale des résultats analytiques ont été exposés dans notre premier Mémoire (*Méthodes*, p. 397 et 409).

Nous avons appliqué ces procédés à l'étude de la composition immédiate des végétaux annuels et de la répartition de leurs matériaux fondamentaux, dans les diverses parties de la plante et aux diverses époques de la végétation : depuis la germination jusqu'à la floraison, la fructification et jusqu'à la marcescence finale, qui détermine la mort du végétal annuel. Nous avons fait ces études sur les dix espèces annuelles déjà signalées, afin de donner aux comparaisons une signification plus étendue et plus précise.

Nous allons exposer les résultats de nos observations, en nous bornant à la plante sèche, c'est-à-dire en faisant abstraction de l'eau. La proportion de l'eau dans la

plante totale et dans chacune de ses parties joue cependant un rôle essentiel; mais elle a été définie dans le Mémoire précédent, auquel il suffira de se reporter.

Chaque étude a été divisée en deux parties, comprenant :

1° La proportion des divers principes dans la plante totale, aux diverses époques de la végétation : c'est l'objet du présent Mémoire;

2° La répartition de chacun de ces principes entre les diverses parties de la plante, aux mêmes époques : ce sera l'objet du Mémoire suivant.

Nous commencerons par la Bourrache (*Borrago officinalis*).

I. — Bourrache (Borraginées).

1. Graine :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux, amidon, hydrates de carbone insolubles et corps analogues.......	gr 0,0093	67,4
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc........................	0,0004	2,9
Principes albuminoïdes..............	0,0024	17,0
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse..................	0,00025	1,8
Matières fixes insolubles.............	0,0013	9,5
Matière grasse......................	0,00002	1,4
1 graine pèse..........	0gr,00140	100,0

Tel est le point de départ de l'évolution.

2. Plantule. 26 avril 1883 :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux, hydrates de carbone insolubles, etc........................	gr 0,0073	43,9
Hydrates de carbone solubles, extrait.	0,0034	20,0
Principes albuminoïdes..............	0,0024	12,4
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse..................	0,0009	6,1
Matières fixes insolubles.............	0,003	17,6
1 plante pèse.......	0gr,017	100,0

3. 29 mai 1883. Végétation commençante :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles, etc.	gr 0,592	41,7
Hydrates de carbone solubles et extrait.	0,244	17,2
Principes albuminoïdes	0,308	21,7
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	0,102	7,2
Matières fixes insolubles	0,173	12,2
1 plante pèse	1gr,419	100,0

4. 12 juin. Floraison :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles, etc.	gr 0,989	46,3
Hydrates de carbone solubles et extrait.	0,448	21,1
Principes albuminoïdes	0,309	14,7
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	0,204	9,6
Matières fixes insolubles	0,176	8,4
1 plante pèse	2gr,126	100,0

5. 12 juin. Pied un peu étiolé :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles	gr 0,989	40,5
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc	0,566	23,1
Principes albuminoïdes	0,321	13,1
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	0,303	12,4
Matières fixes insolubles	0,267	10,9
Plante totale	2gr,446	100,0

Malgré l'état de la plante, ces résultats ne diffèrent pas beaucoup des précédents.

6. 24 juillet 1883. Cette analyse a été écartée à cause d'un commencement de dessiccation entre la récolte et l'analyse (*voir* p. 395).

7. 7 septembre 1883. Plante en bon état; fructification :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles, etc	gr 29,72	59,1
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc	8,57	17,1
Principes albuminoïdes	2,80	5,6
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	3,19	6,4
Matières fixes insolubles	5,93	11,8
Plante totale	50gr,21	100,0

8. 7 septembre 1883. Plante séchée sur pied, répondant à un degré d'évolution plus avancé :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles, etc	gr 20,300	56,9
Hydrates de carbone insolubles, extrait, etc	7,358	21,6
Principes albuminoïdes	1,615	4,9
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	2,780	8,2
Matières fixes insolubles	2,877	8,4
Plante totale	34gr,02	100,0

Les huit échantillons précédents se rapportent à la plante normale; les trois suivants ont été examinés dans des conditions spéciales, destinées à écarter l'influence de la floraison.

9. 22 juin. Pied vigoureux, mais sans inflorescence sensible (végétation retardée) :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux et hydrates de carbone insolubles, etc.	8gr,955	43,1
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	6,210	30,1
Principes albuminoïdes	2,149	10,4
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	1,770	8,7
Matières fixes insolubles	1,566	7,7
Plante totale	20gr,650	100,0

10. Pied à inflorescences rejetées au moment de l'analyse, 30 juin :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux, etc.	10gr,24	59,7
Hydrates de carbone solubles, etc.	4,06	23,7
Principes albuminoïdes	0,81	4,7
Sels solubles, etc.	1,23	7,3
Matières fixes insolubles	0,78	4,6
Plante totale	17gr,12	100,0

11. Pied dont les inflorescences ont été détruites systématiquement, au fur et à mesure, pendant deux mois et demi de végétation. 7 septembre :

	Poids absolus.	Poids relatifs.
Ligneux, etc.	32gr,27	68,4
Hydrates de carbone solubles, etc.	6,78	14,4
Principes albuminoïdes	1,49	3,2
Sels solubles, etc.	2,40	5,1
Matières fixes insolubles	4,22	8,9
Plante totale	47gr,16	100,0

Exposons les conclusions que l'on peut tirer de ces données, en passant en revue les divers matériaux de la plante.

Commençons par les principes hydrocarbonés, qui définissent spécialement la fraction du carbone.

Ligneux et hydrates de carbone insolubles. — Les chiffres observés montrent d'abord que les poids absolus du ligneux et des hydrates analogues dans la Bourrache croissent, depuis l'origine de la plante jusqu'au terme de sa végétation, et cela dans une proportion énorme et supérieure à tous les autres principes : ce qui est conforme d'ailleurs aux faits connus.

Le poids absolu des hydrates insolubles est stationnaire au début et pendant la germination :

Dans la graine (amidon compris).......	$0^{gr},0093$
Dans la plantule [1] (26 avril).........	$0^{gr},0073$

Ce poids s'élève ensuite dans la plante :

	gr
26 avril.............	0,007
29 mai...............	0,592
12 juin..............	0,989
7 septembre........	29,72
Idem (autre)........	$20^{gr},30$

La proportion relative du ligneux croît également, depuis la plantule jusqu'à la plante en fructification.

	Centièmes.
26 avril....................	43,6
29 mai......................	41,7
12 juin.....................	46,4
7 septembre...............	59,1
Idem (autre)..............	56,9

Dans la graine, le chiffre des hydrates de carbone insolubles est maximum, parce qu'il comprend la réserve d'amidon destinée à la première alimentation du végétal,

(1) Il faudrait ajouter le ligneux des enveloppes et autres parties de la graine, demeurées dans le sol.

avant que ce dernier ait acquis la vigueur nécessaire pour assimiler le carbone extérieur.

Examinons maintenant à part le rôle des inflorescences.

La proportion du ligneux est la plus grande dans une plante privée systématiquement d'inflorescence, pendant un certain temps.

En effet, le 22 juin, dans une plante vigoureuse sans inflorescence, le ligneux était à peu près le même que dans la plante commençant à fleurir :

43,1 au lieu de 46,3;

Mais, le 7 septembre, il s'élevait à 68,4 centièmes dans la plante privée d'inflorescences; tandis que la plante ayant fructifié en contenait seulement 59,1 centièmes.

Ceci s'explique en remarquant que, dans une plante privée d'inflorescences, tout le travail de la nutrition profite à l'accroissement des tissus; la consommation due aux fonctions de reproduction étant supprimée.

Hydrates de carbone solubles et extrait. — Il convient de rapprocher des principes ligneux les matières extractives solubles dans l'alcool aqueux, lesquelles sont formées pareillement, au moins en majeure partie dans les espèces que nous étudions ici, par des principes hydrocarbonés, sucres et autres. A la vérité, les corps azotés y entrent aussi, mais pour une fraction minime et que nous négligerons, dans ce premier ordre de comparaisons approximatives. La proportion de l'extrait nous montre dès lors, conjointement à celle du ligneux, la marche de la fixation du carbone et des éléments de l'eau dans le végétal.

Les principes de l'extrait jouent un rôle essentiel dans le développement de la plante; car leur association avec l'eau constitue les sucs, qui circulent dans la masse des tissus et qui sont les intermédiaires des phénomènes de nutrition.

Les Tableaux des pages précédentes (454 à 457) montrent quel est l'accroissement graduel des matériaux solu-

bles dans la plante. Ils ont varié depuis le poids suivant :

Graine	$0^{gr},0004$

jusqu'aux poids que voici :

	gr
26 avril	0,0034
29 mai	0,244
12 juin	0,448
Idem (autre)	0,556
7 septembre	8,57
Idem (autre)	$7^{gr},36$

Ces variations sont aussi étendues, dans leur ordre, que celles des principes ligneux.

Cependant la proportion relative de ces deux genres de matériaux, qui comprennent les deux formes fondamentales des hydrates de carbone solubles et insolubles, ne change pas beaucoup. En effet, dans la plante étudiée, à chacune des époques où l'analyse a été faite, le poids des principes solubles est demeuré voisin du tiers du poids du ligneux ; sauf vers le début de la floraison, moment où un mouvement de nutrition et de transport plus actif répond à une proportion plus considérable de matériaux solubles. Ceux-ci avaient alors un poids égal à la moitié environ de celui du ligneux.

Dans la plante privée d'inflorescence, au contraire, les principes hydrocarbonés insolubles tendent à prédominer ; par suite, l'extrait, qui varie en sens inverse, tombe au plus bas, presque au cinquième du poids du ligneux (7 septembre).

Après avoir défini la formation et la répartition des principes hydrocarbonés dans la plante, il convient de parler des principes azotés, lesquels contiennent d'ailleurs aussi du carbone et de l'hydrogène.

Principes albuminoïdes. — Les Tableaux relatifs à la composition générale de la plante (p. 454 à 457) montrent que ces principes sont stationnaires au moment de la germination.

Graine	0gr,0024
Plantule (26 avril) ...	0gr,0024

ce qui est conforme aux observations de M. Boussingault. Puis ils s'accroissent rapidement :

29 mai..............	0,308
12 juin...............	0,309
Idem (autre).........	0,321
7 septembre........	2,80
Idem (autre).........	1gr,615

jusqu'à atteindre mille fois leur poids initial.

On remarquera qu'aux débuts de la végétation ils se sont accrus plus vite que les hydrates de carbone solubles. En effet, le rapport entre le poids des hydrates et celui des albuminoïdes a varié d'abord de la manière suivante :

26 avril................	3 : 2
29 mai..................	4 : 5

La proportion centésimale de ces deux ordres de principes dans la plante totale étant :

26 avril...........	20,0 et 12,4
29 mai...........	17,2 et 21,7

Ceci répond à une formation initiale plus active et prépondérante du protoplasma, point de départ des formations ultérieures. Mais presque aussitôt les hydrates de carbone ont repris l'avantage et cet avantage s'est accentué, depuis la floraison jusqu'à la fin de la fructification, suivant les rapports suivants :

12 juin.................	3 : 2
7 septembre............	4 : 1

La proportion centésimale de ces deux ordres de principes étant respectivement :

12 juin.........	21,1 et 14,7
Idem (autre)....	23,1 et 13,1
7 septembre....	17,1 et 5,6
Idem (autre)....	21,6 et 4,9

Ces chiffres sont caractéristiques et propres à donner une idée de la faculté évolutive du végétal, aux diverses périodes de son existence; faculté qui peut être regardée comme exprimée par la prépondérance croissante ou diminuante du poids du protoplasma, comparé à celui des hydrates de carbone exempts d'azote.

On comprend par là pourquoi le rapport des principes albuminoïdes au poids total du végétal ne varie pas beaucoup (14 à 21 centièmes), jusqu'à l'époque de la floraison; tandis qu'il diminue ensuite et se réduit à 5 centièmes environ, au moment de la fructification et de la mort du végétal. Ceci tient surtout à la formation prépondérante du ligneux et des hydrates de carbone.

Dans la plante privée d'inflorescences, la même cause détermine un écart plus grand encore : les albuminoïdes se réduisant à la fin aux 3 centièmes du poids du végétal total. Leur poids absolu, $1^{gr},49$, ne s'écarte pas assez de celui qu'ils présentent à la même époque dans le végétal en fructification ($1^{gr},615$ et $2^{gr},80$ le 7 septembre), pour que l'on puisse affirmer qu'ils aient été détruits : étant données surtout les variations individuelles du poids de chaque pied de végétal. Il faudrait la moyenne d'un grand nombre d'analyses pour décider ce point. Néanmoins il nous paraît probable que les principes albuminoïdes, une fois formés, ne se détruisent pas notablement pendant la fructification.

En somme, la proportion relative des albuminoïdes varie en sens inverse de celle du ligneux. Elle décroît aussi, par rapport à celle des principes hydrocarbonés solubles; celle-ci varie au contraire à peine, pendant la végétation de la Bourrache.

Il ne nous reste plus qu'à examiner les variations des matières minérales, solubles et insolubles, et leur répartition dans les diverses conditions de l'évolution végétale.

Sels solubles. — Les sels organiques résultent de l'as-

sociation des acides organiques avec les bases minérales, et spécialement la potasse, bases tirées du sol et des engrais. Ces acides sont en général des produits d'oxydation, corrélatifs de la même fixation d'oxygène qui engendre l'acide carbonique et les azotates.

Pendant l'incinération, les sels de potasse se changent en carbonate, sel soluble principal des cendres de la Bourrache. Nous avons regardé le poids de ce sel comme fournissant une mesure approchée de la dose des sels solubles de la plante (*voir* p. 408 et 410).

Examinons comment ils varient et où ils se localisent.

D'après les Tableaux des pages 454 à 457, les sels de potasse croissent en poids absolu en même temps que la plante, depuis un quart de milligramme (graine) jusqu'à 3^{gr} environ.

Leur proportion relative varie peu, de la plantule à la plante desséchée; car elle oscille entre 6 et 10 centièmes dans le végétal. Si on l'examine de plus près, on voit toutefois qu'elle est bien plus faible dans la graine (1,8 centièmes) que dans le végétal. Dans celui-ci, elle croît successivement pendant la vie :

26 avril.......	6,1	centièmes
29 mai........	7,2	
12 juin........	9,6	
Idem (autre)...	12,4	

Le maximum se produit aux débuts de la floraison; le poids relatif des sels solubles diminuant plus tard :

7 septembre...	6,4	centièmes
Idem (autre)...	8,2;	

ce qui s'explique par l'accumulation des principes ligneux et insolubles dans la plante.

Le minimum observé (5,1 centièmes) répond à la plante privée méthodiquement d'inflorescence, c'est-à-dire toujours à la prépondérance du ligneux (p. 459).

Matières minérales insolubles. — Ces matières, constatées après incinération, sont formées principal[illegible] silice, de phosphate de chaux et de carbonate de [illegible] les derniers sels représentent des sels organiques, tant solubles qu'insolubles, détruits par l'incinérati[illegible]n.

Le poids absolu de ces matières va croissant dans la plante depuis $0^{gr},00013$ (graine) jusqu'à 3^{gr} (Tableaux, p. 454 à 457). Leur proportion relative est voisine, en général, de 10 centièmes à toute époque; sauf un maximum dans la plantule.

Dans la graine et la plantule, lors de la végétation commençante, les corps fixes insolubles surpassent les sels alcalins solubles; les proportions centésimales de ces deux ordres de principes désignés, pour abréger, par les mots *solubles* et *insolubles*, étant :

	Solubles.		Insolubles.	
Graine	1,8	et	9,5	centièmes
26 avril	6,1	et	17,6	
29 mai.........	7,2	et	12,2	

Au moment de la floraison, les proportions se renversent :

12 juin	9,6	et	8,4	centièmes
Idem (autre) ...	12,4	et	10,9	

Mais l'accumulation générale des matières insolubles, à la fin de la vie végétale, les renverse de nouveau.

7 septembre.....	6,4	et	11,8	centièmes
Idem (autre).....	8,2	et	8,4	

Il est ainsi aussi bien dans les plantes qui fructifient, telles que les précédentes, que dans le végétal privé systématiquement d'inflorescences, lequel a fourni :

7 septembre	5,1	et	8,9	centièmes

Tels sont les faits observés pendant la végétation de la

Bourrache. Il est nécessaire d'examiner les autres espèces. rance abso des études faites sur diverses espèces apparte- ...es familles différentes sont nécessaires pour bien préciser les problèmes et fournir des éléments convenables à leur solution. Nous avons présenté d'abord les analyses faites sur la Bourrache; mais nous avons étudié simultanément la marche annuelle de la végétation dans neuf autres plantes; nous allons donner les Tableaux généraux qui résument ces analyses, et nous en comparerons les résultats avec ceux que nous avons obtenus pour la Bourrache.

II. — Amarantus caudatus (queue-de-renard).

Composition générale de la plante. — Poids absolus.

	Graine. — 1.	Plantule. 26 avril. 2.	Végétation commençante. — 29 mai. 3.	Floraison commençante. — 30 juin. 4.	Floraison. — 11 sept. 5.	Fructification. — 19 oct. 6.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Ligneux et analogues	0,00051 (*)	0,00039	0,216	8,770	124,3	201,8
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	0,000025 (1)	0,00047	0,160	3,471	20,74	29,8
Principes albuminoïdes	0,000076	0,00013	0,093	0,973	10,63	19,0
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	0,000011	0,00009	0,0845	2,662	9,69	20,3
Matières fixes insolubles	0,000013	0,00023	0,0555	1,017	13,16	20,3
Plante totale	0gr,000635	0gr,0013	0gr,610	16gr,150	177gr,8	287gr,9

Poids relatifs.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ligneux et analogues	80,1	30,0	35,4	54,3	69,4	70,1
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	4,0	36,2	26,3	21,6	11,7	10,4
Principes albuminoïdes	12,0	10,0	15,3	6,1	6,1	6,6
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	1,7	8,2	13,9	11,7	5,4	5,6
Matières fixes insolubles	2,2	15,6	9,1	6,3	7,4	7,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

(*) Comprend l'amidon.
(1) Matière grasse : 0gr,0000003.

La prépondérance relative, aussi bien que la prépondérance absolue, du *ligneux* s'accuse de plus en plus, par suite du progrès de la végétation, pour l'*Amarantus caudatus*, comme pour la Bourrache.

Les *hydrates solubles* croissent moins vite; leur rapport au ligneux passant de l'égalité au septième, dans l'évolution de l'*Amarantus caudatus*.

Rappelons que la formation de ces deux ordres de principes répond surtout à la fixation du carbone et des éléments de l'eau, phénomène prépondérant dans l'accroissement en poids du végétal.

Les *principes albuminoïdes* croissent aussi en poids absolu; mais leur proportion relative varie suivant une autre loi. Elle est maximum, pour l'*Amarantus caudatus*, comme pour la Bourrache, aux débuts de la floraison (prépondérance du protoplasma); puis elle diminue beaucoup. Les limites de cette oscillation (15 et 6 centièmes) sont moindres pour l'*Amarantus caudatus* que pour la Bourrache (21 et 3 centièmes).

Les *sels de potasse* représentent, nous l'avons dit, les acides : tant les acides organiques que l'acide azotique, et par conséquent les phénomènes d'oxydation, générateurs de ces acides. Ces sels s'accroissent continuellement en poids absolu. Leur proportion relative est maximum au même moment que celle des principes solubles et des albuminoïdes, c'est-à-dire aux débuts de la floraison. Il en est ainsi dans l'*Amarantus caudatus*, comme dans la Bourrache; les variations étant moins étendues pour cette dernière plante.

Ce triple maximum traduit d'une façon frappante l'accroissement dans l'intensité de vie que la plante présente à ce moment.

Enfin les *matières fixes insolubles* croissent, mais plus lentement. Leur proportion relative est maximum dans la plantule. Finalement elle surpasse celle du carbonate de

potasse, dans l'*Amarantus caudatus,* aussi bien que dans la Bourrache : circonstance qui atteste les emprunts continuels faits au sol par la plante. En effet, les matériaux d'emprunts sont pris nécessairement au sol sous une forme soluble; mais une portion devient insoluble au sein de la plante.

Donnons à l'appui de ces résultats les Tableaux suivants, relatifs aux autres espèces :

III. — Amarantus nanus.

Composition générale de la plante. — Poids absolus.

	Graine. 1.	Végétation commençante. 29 mai. 2.	Floraison. 22 juin. 3.	Autre échantillon. 30 juin. 4.	Fructification. 7 sept. 5.
	gr	gr	gr	gr	gr
Ligneux, etc.	0,00065	0.225	2,22	7,17	85,8
Hydrates de carbone et extrait, etc.	0,0001	0,110	0,86	3,14	12,7
Principes albuminoïdes	0,0001	0,085	0,86	1,99	11,5
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	0,0001	0,038	0,34	2,03	5,3
Matières fixes insolubles	0,00002	0,060	0,47	1,01	7,8
Plante totale	0gr,00079	0gr,518	4gr,75	15gr,34	123gr,1

Poids relatifs.

	Graine. 1.	Végétation commençante. 29 mai. 2.	Floraison. 22 juin. 3.	Autre échantillon. 30 juin. 4.	Fructification. 7 sept. 5.
Ligneux, etc.	81,85	42,9	46,7	46,7	69,7
Hydrates de carbone et extrait	1,0	21,5	18,1	20,45	10,3
Principes albuminoïdes	13,2	16,7	18,1	13,0	9,4
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	1,75	7,4	7,3	13,25	4,35
Matières fixes insolubles	2,2	11,5	9,8	6,6	6,25
	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

Les poids absolus sont très différents de ceux de l'*Amarantus caudatus ;* mais la composition chimique relative est à peu près la même, aux diverses époques, et surtout à la fin.

IV. — AMARANTUS GIGANTEUS.

Composition générale de la plante. — Poids absolus.

	Graine.	Plantule.	Végétation commençante.	Floraison.	Débuts de floraison.	Pleine floraison.	Fin de végétation.
		26 avril.	29 mai.	22 juin.	16 juill.	17 sept.	19 oct.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Ligneux, amidon, etc.	0,00063	0,00055	0,096	1,942	32,1	271,5	219,6
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	0,000002	0,00055	0,0215	0,526	23,4	56,9	35,0
Principes albuminoïdes.	0,00009	0,0004	0,0135	0,195	12,0	35,3	23,9
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	0,00002	0,0002	0,010	0,195	10,8	26,6	15,9
Matières fixes insolubles.	0,00002	0,0005	0,011	0,239	6,0	24,9	23,9
Plante totale.	0gr,00076	0gr,0022	0gr,092	3gr,104	84gr,44	415gr,2	318gr,3

Poids relatifs.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ligneux, etc.	82,5	23,5	38,9	62,6	38,5	65,4	69,0
Hydrates de carbone solubles et extrait, etc.	0,2	23,0	23,5	17,0	28,1	13,7	11,0
Principes albuminoïdes.	12,4	21,6	14,7	6,4	14,4	8,5	7,5
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	2,2	8,1	11,0	6,2	12,9	6,4	5,0
Matières fixes insolubles.	2,7	23,8	11,9	7,8	6,1	6,0	7,5
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Mêmes conclusions que pour l'*Amarantus caudatus* (p. 467).

V. — AMARANTUS MELANCOLICUS RUBER.

Rappelons que la végétation a été lente, la floraison tardive, la fructification imparfaite.

Composition générale de la plante.

Poids absolus.

	Plantule (1). 26 avril.	Végétation commençante. 27 mai.	Avant la floraison. 16 juill.	Avant la floraison. 7 sept.	Floraison. 3 oct.	Fin de la végétation. 15 oct.
	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ligneux et analogues....	0,00055	»	2,89	62,2	25,4	7,20
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.....	0,00050	0,072	2,21	28,7	12,5	1,89
Principes albuminoïdes...	0,00031	0,050	1,46	18,3	7,41	1,45
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse..................	0,00017	»	1,06	14,3	4,2	0,85
Matières fixes insolubles..	0,00024	»	0,89	10,7	7,4	1,93
Plante totale........	$0^{gr},00177$	$0^{gr},286$	$8^{gr},52$	$134^{gr},0$	$56^{gr},9$	$13^{gr},37$

Poids relatifs.

	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ligneux et analogues....	32,9	»	34,0	46,4	45,4	54,0
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.....	27,5	38,0	25,9	21,4	22,9	14,1
Principes albuminoïdes...	17,2	17,8	17,1	13,6	11,3	10,9
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.................	9,4	»	12,5	10,6	7,4	6,3
Matières fixes insolubles..	13,0	»	19,5	8,0	13,0	14,7
Plante totale........	100,0	»	100,0	100,0	100,0	100,0

L'accroissement moindre du ligneux, la permanence des albuminoïdes et des principes solubles, dont les actions chimiques n'étaient pas accomplies, traduisent la végétation

(1) La graine n'a pas été analysée; mais elle peut être assimilée à celle des autres espèces d'amarantes.

imparfaite et comme épuisée de cette plante; l'accumulation des matières fixes insolubles est aussi caractéristique.

VI. — Amarantus pyramidalis.

Composition générale de la plante.

Poids absolus.

	Plantule. 26 avril.	Floraison à peine ébauchée. 16 juillet.	Pleine floraison. 7 sept.
	2.	3.	4.
Ligneux et analogues....	»	37,8	750
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc....	0,00036	16,9	188
Principes albuminoïdes..	»	11,4	41
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse................	0,00002	9,1	54
Matières fixes insolubles.	0,00022	6,4	45
Plante totale........	0^{gr},00102	81^{gr},58	1078^{gr}

Poids relatifs.

Ligneux et analogues....	»	46,4	69,7
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc....	36	20,9	17,3
Principes albuminoïdes..	»	14,0	3,8
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse................	2	11,2	5,1
Matières fixes insolubles..	22	7,5	4,1
Plante totale........	100,0	100,0	100,0

Mêmes conclusions que pour l'*Amarantus caudatus* (p. 467).

VII. — AMARANTUS BICOLOR.

Composition générale de la plante.

Poids absolus.

	Plantule. 26 avril. 2.	Végétation commençante. 29 mai. 3.	Avant la floraison. 7 sept. 4.	Débuts de la floraison. 3 oct. 5.
Ligneux et analogues....	0,00077	0,021	66,2	8,4
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.....	0,00033	0,011	38,1	4,1
Principes albuminoïdes..	0,00013	0,009	16,2	1,2
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse................	0,00007	0,004	11,3	1,0
Matières fixes insolubles.	0,00090	0,008	9,9	1,4
Plante totale........	0gr,00220	0gr,0527	140gr,72	16gr,09

Poids relatifs.

	2.	3.	4.	5.
Ligneux et analogues....	35,0	39,2	46,4	52,0
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.....	15,0	20,3	27,1	25,2
Principes albuminoïdes..	6,0	17,8	11,3	7,3
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse................	4,0	7,3	8,1	6,3
Matières fixes insolubles.	40,0	15,4	7,1	9,2
Plante totale........	100,0	100,0	100,0	100,0

La végétation de cette espèce est analogue à celle de l'*Amarantus melancolicus* (p. 471).

VIII. — Célosie panachée.

Cette espèce s'est dédoublée en deux variétés, l'une rouge et l'autre jaune. Les deux variétés ont été analysées séparément; elles ont donné d'ailleurs des résultats fort analogues.

Composition générale de la plante.

Poids absolus.

	Plantule. 26 avril.	Végétation commençante. 29 mai.	Floraison, débuts 30 juin.		Floraison. 3 octobre.		19 octobre.	
			Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
	2.	3.	4.		5.		6.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Ligneux et analogues	0,0017	0,034	1,18	1,30	»	»	»	18,9
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	0,0011	0,020	0,38	0,50	3,10	3,02	1,79	5,2
Principes albuminoïdes	0,0004	0,012	0,17	0,16	1,40	1,26	0,90	3,3
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	0,0002	0,007	0,19	0,18	»	»	»	1,6
Matières fixes insolubles	0,0005	0,012	0,13	0,15	»	»	»	2,8
Plante totale	0gr,0039	0gr,085	2gr,05	2gr,29	14gr,24	14gr,34	11gr,33	32gr,8

Poids relatifs.

	2.	3.	4. Jaune.	4. Rouge.	5. Jaune.	5. Rouge.	6. Jaune.	6. Rouge.
Ligneux et analogues	43,3	41,3	57,7	57,0	»	»	»	60,1
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	27,7	21,9	18,6	21,3	21,6	21,0	15,8	16,2
Principes albuminoïdes	10,2	14,6	8,0	7,0	9,9	8,7	7,9	10,3
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse.	4,4	8,2	9,4	8,0	»	»	»	4,9
Matières fixes insolubles	14,4	14,0	6,3	6,7	»	»	»	8,5
Plante totale	100,0	100,0	100,0	100,0	»	»	»	100,0

Le ligneux prédomine à la fin, comme pour les Amarantes; mais la Célosie se rapproche de ceux dont la végétation a été languissante (p. 471).

IX. — Grande Consoude (Borraginées).

27 mai.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Ligneux et analogues	6,0 gr	34,9
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	5,0	29,0
Principes albuminoïdes	4,4	25,6
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	1,5	8,7
Matières fixes insolubles	0,3	1,8
Plante totale	17gr,2	100,0

Cette composition répond aux débuts de la floraison (p. 450).

X. — Luzerne (Légumineuses).

Composition centésimale.

	I. — 25 juin.	II. — 3 oct
Ligneux et analogues	77,5	61,8
Hydrates de carbone solubles, extrait, etc.	1,9	17,8
Principes albuminoïdes	10,7	11,0
Sels solubles représentés par le carbonate de potasse	5,4	3,1
Matières fixes insolubles	5,4	6,3
Poids absolu de la plante	0gr,616	2gr,626

On voit que les hydrates de carbone solubles se sont accrus considérablement pendant la deuxième phase de la végétation, laquelle correspondait au regain.

Quant aux conclusions du présent Mémoire, elles ne diffèrent pas de celles qui ont été exposées en partant de la Bourrache (p. 458 à 464 et p. 467); elles offrent cet intérêt de les confirmer et de les généraliser.

ÉTUDE SUR LA MARCHE GÉNÉRALE DE LA VÉGÉTATION DANS UNE PLANTE ANNUELLE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

RÉPARTITION DES PRINCIPES IMMÉDIATS ET MATÉRIAUX FONDAMENTAUX.

Précisons les données contenues dans le Mémoire précédent, en examinant la répartition du ligneux, des hydrates de carbone solubles, des principes albuminoïdes, des sels solubles et des matières fixes insolubles, entre les diverses parties de la plante, et à chacune des époques auxquelles les analyses ont eu lieu. Ces analyses ont été exécutées, comme les précédentes, sur dix espèces distinctes.

I. — *Bourrache* (*Borrago officinalis*).

1° Ligneux.

Soit d'abord la répartition du ligneux et des hydrates de carbone insolubles congénères, entre les diverses parties de la plante.

Voici les résultats observés, à partir de l'époque où il a été possible d'analyser séparément ces parties.

RÉPARTITION DES PRINCIPES LIGNEUX.

Végétation normale.

	Végétation commençante. — 29 mai. 3.	Débuts de la floraison. — 12 juin. 4.	Plante un peu étiolée. — 12 juin. 5.	Fin de la floraison. Fructification. — 7 sept. 7.	Fin de la végétation. Plante séchée sur pied. — 7 sept. 8.
Poids absolus du ligneux.	gr	gr	gr	gr	gr
Feuilles	0,438	0,389	0,40	3,31	3,89
Tiges..................	0,132	0,110	0,25	15,41	8,73
Racines	0,022	0,310	»	1,85	1,63
Inflorescences...........	0,0	0,139	»	9,11	5,14
Poids total du ligneux.	0,592	0,948	0,989	29,7	19,3
Poids de la plante.....	1gr,419	2gr,126	2gr,446	50gr,25	34gr,73
Poids relatifs du ligneux (en centièmes).					
Feuilles................	42,8	46,2	30,8	54,7	57,0
Tiges..................	37,1	30,1	32,2	61,0	59,7
Racines	47,7	49,0	»	65,9	55,7
Inflorescences...........	0,0	54,6	»	56,6	53,1
Ligneux dans la plante tot.	41,7	44,6	40,5	59,1	56,9

Plantes sans inflorescences.

	Plante à inflorescences non développées.	Plante à inflorescences rejetées.	Plantes à infloresc. éliminées pendant deux mois.
	22 juin.	30 juin.	7 sept.
	9.	10.	11.

Poids absolus du ligneux.

	gr	gr	gr
Feuilles..................	2,37	3,20	4,88
Tiges....................	4,15	6,00 (Tiges et Pétioles)	24,24 (Tiges et Pétioles)
Pétioles..................	1,06		
Racines...................	0,66	1,0 (Racines et Radicelles)	3,15 (Racines et Radicelles)
Radicelles................	8,71		
Poids total du ligneux...	8,955	10,26	32,27
Poids de la plante.......	20^{gr},650	17^{gr},124	47^{gr},16

Poids relatifs du ligneux (en centièmes).

Feuilles..................	35,0	59,0	59,5
Tiges.....................	47,9	59,8 (Tiges et Pétioles)	70,5 (Tiges et Pétioles)
Pétioles..................	47,35		
Racines...................	48,8	60,1 (Racines et Radicelles)	68,6 (Racines et Radicelles)
Radicelles................	56,8		
Ligneux dans la plante totale.	43,1	60,0	68,4

L'accroissement absolu du ligneux a lieu continuellement et dans toutes les parties, pendant le cours de la végétation. Il porte principalement sur la tige; les feuilles viennent ensuite et la racine en dernier lieu.

Il atteint son maximum, pour la tige, dans les plantes privées d'inflorescence; ce qui confirme la relation inverse signalée plus haut entre l'accroissement des tissus et la fonction de reproduction (p. 429 et 459).

Aussi les poids relatifs du ligneux vont-ils de même en croissant dans toutes les parties simultanément; l'accroissement étant plus marqué dans la tige et dans la racine que dans les feuilles. La tige et la racine (tige souterraine) offrent sous ce rapport une grande analogie.

Tous ces faits montrent la transition entre l'évolution de la plante annuelle et la végétation de l'arbre proprement dite.

2° Hydrates de carbone solubles et extrait.

La proportion de l'extrait traduit, aussi bien que celle du ligneux, la marche de la fixation du carbone et des éléments de l'eau dans le végétal.

Voici la répartition des hydrates de carbone solubles et de l'extrait, entre les diverses portions du végétal :

RÉPARTITION DES HYDRATES DE CARBONE SOLUBLES ET DE L'EXTRAIT.

Végétation normale.

	Végétation commençante. — 29 mai. 3.	Début de la floraison. — 12 juin. 4.	Un peu étiolée. — 12 juin. 5.	Fin de la floraison. Fructification. — 7 sept. 7.	Fin de la végétation. Plante séchée sur pied. — 7 sept. 8.
Poids absolus.					
	gr	gr	gr	gr	gr
Feuilles	0,127	0,098	0,331	0,44	0,781
Tiges	0,108	0,155	0,200	5,64	3,932
Racines	0,009	Racines... 0,137 Radicelles 0,014	0,029	0,510	0,842
Inflorescences	0,00	0,044	0,006	1,980	1,803
Poids des hydrates solubles dans la plante tot.	0,244	0,448	0,566	8,573	7,358
Poids de la plante	1gr,419	2gr,126	2gr,446	5gr,021	34gr,02

	Végétation commençante.	Début de la floraison.	Un peu étiolée.	Fin de la floraison. Fructification.	Fin de la végétation. Plante séchée sur pied.
	29 mai.	12 juin.	12 juin.	7 juin.	7 sept.
	3.	4.	5.	7.	8.

Poids relatifs des hydrates solubles (en centièmes).

	3.	4.	5.	7.	8.
Feuilles	12,6	11,8	25,3	7,3	11,5
Tiges	30,1	42,2	26,5	22,3	26,8
Racines	20,0	Racines.... 25,7 ; Radicelles 14,6	18,6	18,3	28,8
Inflorescences	0,0	14,7	27,7	12,4	18,7
Hydrates solubles dans la plante totale	17,2	21,1	23,1	17,1	21,6

Plantes sans inflorescences.

	Inflorescence retardée.	Inflorescence rejetée.	Plante privée méthodiquement d'inflorescences.
	21 juin.	30 juin.	7 sept.
	9.	10.	11.

Poids absolus.

	9.	10.	11.
	gr	gr	gr
Feuilles	1,36	0,82	0,341
Tiges	3,28	2,84 (Tiges et Pétioles)	5,869 (Tiges et Pétioles)
Pétioles	0,96		
Racines	0,49	0,40 (Racines et Radicelles)	0,660 (Racines et Radicelles)
Radicelles	0,12		
Poids des hydrates solubles dans la plante totale	6,21	4,06	6,870
Poids de la plante	20gr,65	17gr,12	47gr,16

Poids relatifs des hydrates solubles (en centièmes).

	9.	10.	11.
Feuilles	19,4	15,1	4,1
Tiges	37,5	28,2 (Tiges et Pétioles)	16,8 (Tiges et Pétioles)
Pétioles	35,0		
Racines	35,0	23,8 (Racines et Radicelles)	14,3 (Racines et Radicelles)
Radicelles	21,9		
Hydrates solubles dans la plante totale	30,1	23,7	14,4

Ainsi les principes solubles augmentent sans cesse en quantité absolue pendant le cours de la végétation ; mais cet accroissement a lieu principalement dans la tige et dans les inflorescences. La tige est, en effet, la voie principale de la circulation des liquides pendant la vie du végétal.

La proportion relative de l'extrait est également plus faible dans les feuilles de Bourrache que dans les autres régions de la plante; tandis qu'elle est plus forte dans la tige.

Vers la fin de la végétation, la richesse de la racine en matière extractive devient tout à fait voisine de celle de la tige. C'est là un nouveau rapprochement entre les fonctions de la tige et celles de la racine, dite parfois *tige souterraine*. Il est accentué par l'analyse des radicelles, plus pauvres en extrait : ce qui montre bien que celui-ci n'est pas emprunté, pour une portion considérable du moins, au sol environnant.

La proportion relative de l'extrait dans les diverses parties de la plante est la plus grande possible au moment où la floraison commence, c'est-à-dire au moment où les déplacements de matière sont le plus actifs.

Dans la plante privée méthodiquement d'inflorescence, l'extrait tombe au plus bas : circonstance corrélative de l'accumulation des principes ligneux insolubles dans les diverses parties du végétal.

3° Albuminoïdes.

Venons à la répartition des *albuminoïdes :*

RÉPARTITION DES PRINCIPES ALBUMINOIDES.

Végétation normale.

	Végétation commençante.	Débuts de la floraison.	Un peu étiolée.	Fructification.	Plante séchée sur pied.
	29 mai.	12 juin.	12 juin.	7 sept.	7 sept.
	3.	4.	5.	7.	8.

Poids absolus des albuminoïdes.

	gr	gr	gr	gr	gr
Feuilles	0,257	0,195	0,252	0,453	0,415
Tiges	0,048	0,0235	0,070	0,651	0,439
Racines	0,003	0,034	»	0,043	0,078
Inflorescence	0,0	0,056	»	1,586	0,683
Albuminoïdes dans la plante totale	0,308	0,309	0,321	2,733	1,615
Poids de la plante	1gr,419	2gr,126	2gr,446	50gr,21	34gr,02

Poids relatifs des albuminoïdes (en centièmes).

Feuilles	25,4	23,1	19,2	7,4	6,2
Tiges	13,4	6,6	9,4	2,6	3,1
Racines	8,2	6,6	»	1,9	2,8
Inflorescence	0,0	18,8	»	10,3	7,1
Dans la plante totale	21,7	14,7	13,1	5,6	4,9

Plantes sans inflorescences.

	Inflorescence retardée.	Inflorescences rejetées.	Plante privée méthodiquement d'inflorescences.
	—	—	—
			7 sept.
	9.	10.	11.

Poids absolus des albuminoïdes.

	gr	gr	gr
Feuilles	1,42	0,43	0,486
Tiges	0,32	0,32 (Tiges et Pétioles)	0,906 (Tiges et Pétioles)
Pétioles	0,15		
Racines	1,05	20,06 (Racines et Radicelles)	0,093 (Racines et Radicelles)
Radicelles	0,03		
Albuminoïdes dans la plante totale	24,19	0,81	1,495
Poids de la plante	20gr,65	17gr,12	47gr,16

Poids relatifs des albuminoïdes (*en centièmes*).

Feuilles	20,4	7,9	6,0
Tiges	3,7	3,2 (Tiges et Pétioles)	2,6 (Tiges et Pétioles)
Pétioles	5,4		
Racines	4,0	3,7 (Racines et Radicelles)	2,0 (Racines et Radicelles)
Radicelles	6,1		
Dans la plante totale	10,4	4,7	3,2

Le poids absolu des albuminoïdes croît pendant la vie, mais beaucoup plus lentement que celui des autres principes. Leur répartition est très caractéristique ; car les albuminoïdes se trouvent concentrés au début dans la feuille, siège des parties vertes et du travail de réduction qui fixe le carbone et les éléments de l'eau.

Plus tard, ils se portent dans les inflorescences et dans le fruit, où a lieu le travail non moins actif de la reproduction ; tandis que dans les feuilles, où la vie diminue, la proportion relative de la matière azotée tombe au quart de ce qu'elle était d'abord. Leur diminution relative se ma-

nifeste d'ailleurs également dans la tige et dans la racine, à cause de l'accroissement des matières hydrocarbonées.

Précisons davantage, en analysant séparément la tige et les pétioles, réunis dans les analyses précédentes. Nous avons trouvé, en effet, dans une plante à inflorescence retardée (22 juin) :

3,7 centièmes de principes albuminoïdes, dans la tige;

5,4 centièmes dans les pétioles;

Tandis que le limbe des feuilles contenait 20,5 centièmes de ces mêmes principes.

Les pétioles sont donc intermédiaires à cet égard, quoique bien plus voisins de la tige que du limbe.

Dans les racines et les radicelles de la même plante, la proportion des albuminoïdes était à peu près la même et voisine de 6 centièmes.

Tous ces faits sont dignes d'intérêt.

On peut confirmer ces observations par les analyses faites sur la plante privée méthodiquement d'inflorescences, analyses d'après lesquelles la proportion relative des albuminoïdes y est la plus faible possible. Ce n'est pas qu'elle diffère dans les parties conservées, feuilles, tiges, racines, à la même époque de la végétation. Mais les inflorescences n'existant pas, les albuminoïdes qu'elles auraient dû contenir ont disparu, sans profiter aux autres parties de la plante. Leur relation avec les fonctions de reproduction est rendue plus manifeste par cette contre-épreuve physiologique.

Il ne nous reste plus qu'à étudier les variations des matières minérales, solubles et insolubles, et leur répartition, dans les diverses conditions de l'évolution végétale.

4° Sels de potasse.

Les sels organiques résultent de l'association des bases minérales avec les acides organiques, lesquels sont en général des produits d'oxydation, corrélatifs de la même

fixation d'oxygène qui engendre l'acide carbonique et les azotates.

Examinons comment ils varient et où ils se localisent.

Rappelons d'abord que le poids des sels de potasse, tirés du sol et des engrais, croît avec celui de la plante : depuis un quart de milligramme jusqu'à 3gr environ (*voir* les Tableaux ci-dessous). Mais leur proportion relative varie peu, de la plantule à la plante desséchée; car elle oscille entre 6 et 10 centièmes. Le minimum répond à la plante privée d'inflorescences, c'est-à-dire à la prépondérance du ligneux.

RÉPARTITION DES SELS DE POTASSE.

Végétation normale.

	Végétation commençante.	Débuts de la floraison.	Plante un peu étiolée.	Fructification.	Plante séchée sur pied.
	29 mai.	12 juin.	22 juin.	7 sept.	7 sept.
	3.	4.	5.	7.	8.
Poids absolus du carbonate de potasse.					
	gr	gr	gr	gr	gr
uilles	0,034	0,037	0,157	0,275	0,297
ges	0,983	0,033	0,146	0,962	0,529
cines	0,0015	0,034	»	0,079	0,151
lorescence	0,0	0,0085	»	0,481	0,623
ls solubles dans la plante totale	0,102	0,204	0,303+x	3,19	2,78
ids de la plante	1gr,419	2gr,126	2gr,446	50gr,21	34gr,02
Poids relatifs du carbonate de potasse (en centièmes).					
uilles	5,6	7,9	11,9	8,0	6,6
ges	12,0	15,9	19,4	6,7	6,4
cines	5,7	11,7	»	5,1	9,0
lorescence	0,0	5,0	»	5,4	11,6
ns la plante totale	7,2	9,6	12,4	6,4	8,4

Plantes sans inflorescences.

	Inflorescence retardée.	Inflorescences rejetées.	Inflorescences méthodiquement retranchées.
	22 juin.	30 juin.	7 sept.
	9.	10.	11.

Poids absolus du carbonate de potasse.

	gr	gr	gr
Feuilles	0,56	0,43	0,254
Tiges	0,86	0,69	1,023
Pétioles	0,18		
Racines	0,14	0,11	0,10
Radicelles	0,25		
Sels solubles dans la plante totale	1,77	1,23	2,40
Poids de la plante	20gr,65	17gr,12	47gr,16

Poids relatifs du carbonate de potasse (en centièmes).

Feuilles	8,3	8,1	5,5
Tiges	9,8	7,0	5,2
Pétioles	6,8		
Racines	9,8	6,7	3,8
Radicelles	4,5		
Dans la plante totale	8,7	7,3	5,1

Ainsi les sels de potasse croissent en poids absolu jusqu'à la fructification. Cet accroissement porte surtout sur la tige, siège principal de la circulation et de la formation du ligneux, et sur les organes de la fructification ; ces organes, aussi bien que la tige, sont d'ailleurs le siège principal des phénomènes d'oxydation dans le végétal.

La proportion relative des sels de potasse a été trouvée maximum dans la tige et la racine, au moment de la floraison. Plus tard, ils tendent à se répartir également entre les diverses régions.

La plante séchée sur pied a seule donné un excès dans les organes de fructification; mais cet excès doit probablement être attribué aux conditions physiques de la dessiccation opérée sur pied, lesquelles ont amené les sels dans les extrémités de la plante, plutôt qu'à une diversité physiologique proprement dite.

Dans la plante à inflorescence retardée, la répartition des sels de potasse est plus uniforme. On remarquera cependant que la proportion est plus forte dans la tige que dans les pétioles; et dans les racines, que dans les radicelles.

Dans la plante privée méthodiquement d'inflorescences, les sels de potasse sont minimum, comme proportion relative, dans toutes les parties pareillement. Ce résultat confirme, par une contre-épreuve, la relation établie plus haut entre les sels solubles et les phénomènes d'oxydation; ceux-ci ayant diminué, par suite de la suppression des fonctions de reproduction.

Toutes ces relations sont essentielles, au point de vue général du développement de la plante, comme au point de vue spécial de la formation des azotates, que nous nous proposons d'examiner bientôt.

5° Matières minérales insolubles des cendres.

Rappelons que ces matières dans les cendres sont formées principalement de silice, de phosphate de chaux et de carbonate de chaux (et de magnésie), ces derniers représentant surtout les sels organiques détruits par l'incinération. Le poids absolu de ces matières va croissant dans la plante jusqu'à 3^{gr} et 6^{gr} (*voir* les tableaux ci-dessous). Leur proportion relative oscille entre 8 et 12 centièmes : soit en moyenne 10 centièmes à toute époque. Leur répartition est donnée par les Tableaux suivants.

RÉPARTITION DES MATIÈRES MINÉRALES INSOLUBLES.

Végétation normale.

	Végétation commençante. — 29 mai. 3.	Débuts de floraison. — 12 juin. 4.	Plante un peu étiolée. — 11 juin. 5.	Fructification. — 7 sept. 7.	Plante séchée sur pied. — 7 sept. 8.
Poids absolus des matières fixes insolubles.					
	gr	gr	gr	gr	gr
Feuilles	0,144	0,091	0,165	1,378	1,270
Tiges	0,026	0,019	0,102	1,840	0,581
Racines	0,003	0,037	»	0,241	0,106
Inflorescence	0,0	0,021	»	2,473	0,920
Matières fixes insolubles dans la plante totale.	0,173	0,176	0,267 + x	5,932	2,877
Poids de la plante	1gr,419	2gr,126	2gr,446	50gr,21	34gr,02
Poids relatifs (en centièmes) des matières fixes insolubles.					
Feuilles	13,6	10,9	12,7	22,5	18,7
Tiges	7,3	5,4	13,5	7,3	4,0
Racines	18,2	7,0	»	8,6	3,7
Inflorescence	0,0	6,8	»	15,4	9,5
Dans la plante totale.	12,2	8,4	10,9	11,8	8,4

Plantes sans inflorescences.

	Inflorescences non développées.	Inflorescences rejetées.	Plante dépouillée méthodiquement d'inflorescences.
	22 juin.	30 juin.	7 sept.
	9.	10.	11.
Poids absolus des matières fixes insolubles.			
	gr	gr	gr
Feuilles	1,17	0,53	2,046
Tiges	0,10	0,16	1,658
Pétioles	0,15		
Racines	0,09	0,09	0,525
Radicelles	0,06		
Matières fixes insolubles dans la plante	1,566	0,78	4,224
Poids de la plante	20gr,65	17gr,12	47gr,16
Poids relatifs (en centièmes) des matières fixes insolubles.			
Feuilles	16,8	9,9	24,9
Tiges	1,2	1,6	4,8
Pétioles	5,4		
Racines	6,5	5,7	11,3
Radicelles	10,6		
Dans la plante totale	7,7	4,6	8,9

Ainsi les matières minérales qui donnent naissance aux cendres insolubles s'accumulent dans les feuilles et dans les inflorescences, de préférence à toutes les autres parties; ce qui s'explique en admettant que les feuilles et les inflorescences sont le *terminus* de la circulation des liquides. La proportion relative de ces matières peut atteindre, vers la fin de la vie de la plante, au delà du cinquième du poids total des feuilles.

Observons toutefois qu'une portion de ces matières était constituée pendant la vie du végétal par des sels calcaires (ou magnésiens) solubles, que la calcination a transformés en carbonates insolubles.

La circulation de ces sels ne présente donc rien d'anormal dans le végétal vivant. Les phosphates de chaux que l'on retrouve dans les cendres peuvent provenir aussi de sels conjugués solubles, analogues aux glycériphosphates. Il reste cependant de la silice et des sels originairement insolubles dans la plante vivante, tels que l'oxalate de chaux, fréquemment observé.

Dès lors une remarque essentielle doit être faite. En effet, pour que les matières minérales insolubles tirées du sol arrivent jusqu'aux feuilles, il est nécessaire qu'elles soient transportées par les liquides, sous forme de dissolution ou d'émulsion. Encore la pénétration des émulsions à travers les membranes des racines est-elle difficile à comprendre : ce qui tend à réduire tous les phénomènes à des dissolutions. Les réactions qui rendent ces substances insolubles et les soustraient à la circulation des liquides doivent s'effectuer surtout dans les feuilles et les inflorescences.

La quantité absolue des matières minérales formant des cendres insolubles est notable dans la tige; mais leur proportion relative y est minimum, et elle tombe vers 4 centièmes au moment de la mort du végétal.

Les racines, que leur contact avec le sol semblerait rendre éminemment propres à déterminer à leur surface la fixation des matières insolubles, n'en renferment au contraire que le poids absolu le plus faible, si ce n'est dans la plante privée d'inflorescence.

Au point de vue relatif, la proportion de ces matières dans la racine a été trouvée la plus grande au début, la plus petite au moment de la mort du végétal. L'absorption des substances venues du dehors ayant cessé, les matières

susceptibles de devenir insolubles se trouvent alors transportées de préférence aux extrémités.

AMARANTACÉES.

La composition générale des espèces d'Amarantes et des plantes congénères que nous avons étudiées a été définie dans le Mémoire précédent. Nous allons examiner maintenant la répartition des matières fondamentales, entre les diverses parties de chacune de ces plantes et aux diverses périodes de sa végétation. Nous présenterons nos Tableaux, en prenant comme base de notre exposition les principes immédiats. Les détails et les développements donnés relativement à la Bourrache permettent de grouper plusieurs espèces dans une même rédaction et de résumer celle-ci davantage; surtout lorsque les résultats s'accordent avec ceux qui ont été observés sur cette première plante.

1° Ligneux et principes hydrocarbonés insolubles.

II. — *Amarantus caudatus* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,108	36,1
Tige	0,077	31,3
Racines	0,031	47,0
Inflorescences	0,0	0,0
Ligneux dans la plante totale	0,216	35,4
Poids de la plante	0gr,610	100,0

Le ligneux est maximum dans la racine, où il ne passe cependant pas la moitié du poids de cette partie de la

plante. Il forme le tiers des feuilles et de la tige et présente à peu près la même proportion dans la plante totale.

	Floraison commençante. — 4. — 30 juin. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	3gr,70	55,6
Tige	3,13	47,4
Racines	1,60	61,7
Inflorescences	0,34	56,5
Ligneux dans la plante totale	8,77	54,3
Poids de la plante	16gr,150	100,0

Le ligneux s'est accru en proportion relative, aussi bien qu'absolue, dans toutes les parties de la plante. Il est encore maximum dans les racines. Il forme la moitié environ des feuilles et de la tige, où il est minimum. Il forme la moitié à peu près de la plante totale.

	Floraison. — 5. — 11 septembre. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	14gr,50	50,8
Tige	37,00	72,8
Racines	13,82	74,9
Inflorescences	59,00	72,0
Ligneux dans la plante totale	124,32	69,4
Poids de la plante	177gr,8	100,0

Le ligneux a crû rapidement, et il est devenu prépondérant dans la tige, les racines, les inflorescences; tandis que sa proportion relative est demeurée à peu près la même dans les feuilles. Il forme plus des deux tiers de la plante totale.

	Fructification. — 6. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	21,6	49,4
Tige	48,8	76,6
Racines	9,6	77,9
Inflorescences	121,8	72,4
Ligneux dans la plante totale..	201,8	70,1
Poids de la plante	287gr,9	100,0

Le ligneux s'est accru encore en proportion relative, dans la tige, les inflorescences et les racines, dont il forme les trois quarts. Sa proportion relative dans ces trois parties est à peu près la même. Ceci accuse très nettement les variations survenues dans la composition de la tige, depuis l'origine.

Dans les feuilles, au contraire, la proportion du ligneux est demeurée à peu près la même depuis le mois de juin : à toute époque postérieure, il forme la moitié environ du poids de ces organes.

Quant à la plante totale, la proportion du ligneux a passé également de 35 à 70 centièmes.

Tout ceci caractérise très nettement la marche de la végétation.

III. — *Amarantus nanus* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 2. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,114	41,7
Tige	0,078	43,4
Racines	0,025	50,6
Inflorescences	0,008	35,4
Ligneux dans la plante totale.	0,225	42,9
Poids de la plante	0gr,518	100,0

A ce moment, le ligneux est prépondérant dans la racine et il en forme la moitié; dans les autres parties, il surpasse à peine le tiers. L'état de la plante étudiée répond d'ailleurs à une période un peu plus avancée que celui de l'échantillon d'*Amarantus caudatus*, analysé le même jour (p. 491).

	Début de la floraison. — 3. — 22 juin. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,70	43,6
Tige	0,71	60,0
Racines	0,40	59,7
Inflorescences	0,41	53,2
Ligneux dans la plante totale.	2,22	46,7
Poids de la plante	4gr,75	100,0

La feuille a peu changé. La tige et les racines, assez différentes aux débuts, se sont rapprochées entre elles, ainsi que les inflorescences, au point de vue de la richesse en ligneux.

	Autre. — 4. — 30 juin. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	3,25	47,6
Tige	2,54	49,2
Racines	0,82	62,3
Inflorescences	0,56	58,4
Ligneux dans la plante totale.	7,17	46,7
Poids de la plante	15gr,34	100,0

Ici le ligneux est maximum dans la racine et les inflorescences; la tige s'écartant peu des feuilles, sous ce rapport. La proportion totale du ligneux dans la plante

totale est cependant à peu près la même que dans l'essai du 22 juin.

	Fructification. — 5. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	7,7	54,9
Tige	12,2	75,3
Racines	2,9	75,2
Inflorescences	63,0	70,8
Ligneux dans la plante totale..	85,8	69,7
Poids de la plante	123gr,1	100,0

La proportion du ligneux dans la feuille a peu changé; cette partie contient en ce moment la moitié de ces poids de ligneux; précisément comme l'*Amarantus caudatus* à la même époque. Le ligneux est prépondérant dans la tige et les racines, qui en contiennent les trois quarts. Enfin le ligneux forme les 70 centièmes de la plante totale.

Tous ces chiffres s'accordent avec les analyses de l'*Amarantus caudatus* et conduisent aux mêmes conclusions.

IV. — *Amarantus giganteus* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,014	34,6
Tige	0,012	40,7
Racines	0,0035	43,4
Inflorescences	0,0065	43,5
Ligneux dans la plante totale..	0,036	38,9
Poids de la plante	0gr,092	100,0

La feuille contient à ce moment le tiers de son poids de ligneux; la tige et la racine ont des compositions voisines, contrairement à ce qui arrive pour les espèces précédentes. Les inflorescences s'en rapprochent aussi.

	Floraison. — 4. — 22 juin. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,436	58,1
Tige	0,766	72,5
Racines	0,202	57,4
Inflorescences	0,538	56,9
Ligneux dans la plante totale	1,942	62,6
Poids de la plante	5gr,10	100,0

La tige renferme ici le maximum de ligneux, comme proportion relative : les feuilles, racines, inflorescences ont des compositions voisines.

	Inflorescences rejetées. — 5. — 16 juillet. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	12,9	37,3
Tige	12,5	36,0
Racines	2,7	43,6
Radicelles	1,1	40,3
Ligneux dans la plante	29,2	38,4
Poids de la plante	77gr,8	100,0

Cette plante, quoique plus développée, représente une période de végétation moins avancée que celle de l'échantillon précédent. Ces variations ne dépassent pas d'ailleurs l'étendue de celles de l'évolution physiologique d'une même espèce; mais il est utile de les signaler à ce point de vue et pour éviter toute généralisation prématurée.

	Floraison. — 6. — 17 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 24,1	46,4
Tige	104,7	69,5
Racines, radicelles	{ 9,3 / 10,3 }	64,8
Inflorescences	123,1	66,8
Ligneux dans la plante totale	271,5	65,4
Poids de la plante	415gr,2	100,0

Le ligneux dans les feuilles n'atteint pas la moitié du poids de ces parties; tandis qu'il s'élève aux deux tiers, dans les autres organes de la plante.

	Fin de la végétation. — 7. — 7 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 19,8	45,6
Tige	86,0	77,5
Racines	24,1	73,7
Inflorescences	89,7	68,3
Ligneux dans la plante totale	219,6	69,0
Poids de la plante	318gr,3	100,0

Le ligneux dans la feuille reste toujours un peu au-dessous de la moitié. Mais il atteint les trois quarts du poids relatif dans la tige et les racines, lesquelles en renferment le maximum. Dans la plante, à cette époque, le ligneux forme les 69 centièmes.

Tout ceci s'accorde assez exactement avec les espèces précédentes.

V. — *Amarantus melancolicus* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 3. — 27 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,050	27,0
Tige	0,033	48,3
Racines	»	»
Inflorescences	0,0	0,0
Ligneux dans la plante totale	»	»
Poids de la plante	0gr,286	100,0

Cette plante se développe mal et lentement. La proportion du ligneux dans la feuille, à ce moment, est inférieure à celle des autres espèces.

	Avant floraison. — 4. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	1,75	32,4
Tige	0,76	36,5
Racines	0,38	36,4
Inflorescences	0,0	0,0
Ligneux dans la plante totale	2,89	34,0
Poids de la plante	8gr,52	100,0

Le ligneux dans la feuille reste au taux le plus bas.

Dans la racine et la tige, qui sont à peu près de même richesse, il dépasse à peine le tiers.

L'*Amarantus melancolicus* est, jusqu'à ce moment, l'espèce d'Amarantes où le ligneux se forme le moins abondamment. Sa floraison est d'ailleurs très tardive.

	Avant floraison. — 5. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	22,6	42,3
Tige	31,6	46,3
Racines	8,0	64,4
Inflorescences	0,0	0,0
Ligneux dans la plante totale	62,2	46,4
Poids de la plante	134gr,0	100,0

Le ligneux est maximum dans la racine. Il ne forme cependant pas la moitié de la plante totale.

	Floraison. — 6. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	10,2	38,5
Tige	9,1	47,8
Racines	2,7	55,4
Inflorescences	2,8	47,0
Ligneux dans la plante totale	25,8	45,4
Poids de la plante	56gr,9	100,0

Dans la feuille, le ligneux surpasse à peine le tiers du poids relatif; il n'atteint pas la moitié du poids de la plante totale. Dans la racine, il est maximum, tout en y conservant une richesse assez voisine de celle de la tige et des inflorescences.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	1,67	51,9
Tige	2,51	54,4
Racines	0,44	52,8
Inflorescences	2,62	57,3
Ligneux dans la plante totale	7,24	54,8
Poids de la plante	13gr,4	100,0

A ce moment, le ligneux se trouve à peu près le même dans toutes les parties de la plante, les feuilles étant rapprochées des autres portions sous ce rapport. Il s'agit d'un pied chétif et retardé. Aussi la proportion du ligneux dans l'*Amarantus melancolicus* a-t-elle été en somme, et pendant tout le cours de la vie des échantillons étudiés, plus faible que dans les autres Amarantes. La végétation de cette espèce est remarquable et exceptionnelle sous ce rapport.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (Ligneux).

	Floraison ébauchée. — 3. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	12,4	41,6
Tige	18,7	46,5
Racines	3,88	58,4
Radicelles	2,11	60,8
Inflorescences	0,80	48,8
Ligneux dans la plante totale	37,8	46,4
Poids de la plante	81gr,58	100,0

Les feuilles renferment la proportion minimum de li-

gneux. Les racines en contiennent le maximum; enfin les radicelles diffèrent peu des racines à cet égard.

L'*Amarantus pyramidalis* se rapproche de l'*Amarantus nanus*, à ce moment de sa végétation.

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	148,8	56,8
Tige	511,0	75,5
Racines	41,6	73,1
Radicelles	25,1	73,6
Inflorescences	24,7	47,0
Ligneux dans la plante totale..	751	69,7
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

Le ligneux a crû dans toutes les parties; il forme la moitié du poids relatif dans les feuilles et dans les inflorescences; les trois quarts dans la tige et dans les racines; les 70 centièmes dans la plante totale, sauf pour les inflorescences. Ce sont à peu près les mêmes chiffres que pour l'*Amarantus caudatus* et l'*Amarantus nanus*, à la même période de la végétation.

VII. — *Amarantus bicolor* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,0142	39,1
Tige	0,0047	39,3
Racines	0,0016	38,0
Inflorescences	»	»
Ligneux dans la plante totale..	0,021	39,2
Poids de la plante	0gr,527	100,0

A ce moment toutes les parties sont à peu près également riches en ligneux. Mais la végétation est languissante et rappelle le n° 4 de l'*Amarantus melancolicus*.

	Avant la floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	16,8 gr	37,6
Tige	37,7	48,8
Racines	10,8	57,3
Inflorescences	»	»
Ligneux dans la plante totale	65,2	46,4
Poids de la plante	140gr,72	100,0

La racine est prépondérante, quant à la proportion du ligneux; tandis que la feuille vient en dernier lieu. Mais la végétation est languissante et rappelle le n° 5 de l'*Amarantus melancolicus*.

	Débuts de la floraison. — 5. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	1,0 gr	45,8
Tige	5,7	52,6
Racines	0,6	54,0
Inflorescences	1,1	53,4
Ligneux dans la plante totale	8,4	52,0
Poids de la plante	16gr,09	100,0

Ici encore la composition en ligneux des diverses parties est analogue; elle est voisine de la moitié du poids et rappelle l'état final de l'*Amarantus melancolicus* (n° 7).

Il s'agit toujours d'une plante languissante et dans laquelle la formation des principes immédiats se fait mal. Le poids même de l'échantillon analysé atteste cet état malingre de la plante.

VII *bis*. — *Amarantus sanguineus, paniculatus, speciosus* (Ligneux).

Donnons encore les trois variétés, développées en même temps que l'*Amarantus bicolor*.

	Amarantus sanguineus. — 16 juillet. Poids		Amarantus paniculatus. — 16 juillet. Poids		Amarantus speciosus. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 4,73	42,4	gr 1,57	34,0	gr 3,3	34,8
Tige	7,08	57,1	1,02	31,7	13,7	65,8
Racines	0,85	57,9	0,45	40,5	15,6	68,5
Inflorescences	0,56	49,4	»	»	32,0	60,6
Ligneux dans la plante totale	13,22	49,9	2,04	33,8	64,3	61,1
Poids de la plante	26gr,14	100,0	9gr,00	100,0	105gr,6	100,0

L'*Amarantus paniculatus* est le moins avancé comme végétation, les inflorescences n'étant pas encore développées : aussi le ligneux y est-il minimum ; à peu près comme dans l'*Amarantus bicolor*, le 29 mai. Au même moment l'*Amarantus sanguineus* répond aux débuts de la floraison.

L'*Amarantus speciosus* a été analysé plus tard, à la fin d'un développement régulier ; ce qui se traduit exactement par sa richesse relative en ligneux.

L'analyse de ces variétés confirme donc celle des espèces étudiées d'une façon plus approfondie.

VIII. — *Célosie panachée* (Ligneux).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,017	46,2
Tige	0,011	35,9
Racines	0,006	40,1
Inflorescences	0,0	0,0
Ligneux dans la plante totale	0,034	41,3
Poids de la plante	0gr,0866	100,0

La végétation est peu vigoureuse et rappelle celle des *Amarantus bicolor* et *melancolicus*. La richesse en ligneux est minime dans la tige, faible dans la plante totale.

Débuts de la floraison. La plante s'est dédoublée en deux variétés.

4. — 30 juin.

	Jaune. Poids absolu.	relatif.	Rouge (4 *bis*). Poids absolu.	relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,44	58,2	0,52	61,0
Tige	0,45	59,7	0,46	54,6
Racines	0,17	55,6	0,20	54,9
Inflorescences	0,12	51,1	0,13	54,0
Ligneux dans la plante totale	1,18	57,7	1,31	57,0
Poids de la plante	2gr,050	100,0	2gr,288	100,0

La richesse en ligneux est devenue notable et comprise entre 51 et 61 centièmes; elle est peu différente en somme dans les diverses parties.

Les deux variétés jaune et rouge offrent des compositions voisines dans leurs diverses parties, au point de vue de la proportion, soit relative, soit absolue du ligneux.

Floraison.

5. — 3 octobre.

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (5 *bis*). Poids absolu.	Rouge (5 *bis*). Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	»	»	»	»
Tige	3,00	61,4	2,6	66,5
Racines	»	»	»	»
Inflorescences	3,43	50,1	4,8	54,8
Ligneux dans la plante totale	»	»	»	»
Poids de la plante	14gr,24	100,0	14gr,34	100,0

Le ligneux s'est formé en proportion relative et absolue très notable dans la tige. Les deux variétés diffèrent peu.

6. — 19 octobre.

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (6 *bis*). Poids absolu.	Rouge (6 *bis*). Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	»	»	3,23	54,0
Tige	3,05	63,6	11,40	68,1
Racines	»	»	0,91	49,2
Inflorescences	2,84	»	4,36	51,2
Ligneux dans la plante totale	»	»	19,90	60,1
Poids de la plante	11gr,335	100,0	32gr,775	100,0

La formation du ligneux a continué. A cette époque, il constitue les deux tiers dans la tige, un peu plus de moitié

dans les feuilles. Sa proportion est relativement faible dans la racine et les inflorescences. Il n'atteint que 60 centièmes dans la plante totale. Ce dernier caractère place la Célosie entre les plantes languissantes (*Amarantus melancolicus* et *bicolor*) et les plantes à végétation active (*Amarantus caudatus*).

En résumé, d'après ces analyses, l'accroissement du ligneux et des principes analogues porte sur toutes les parties de la plante, tant d'une manière absolue que relative. Ces principes forment à la fin les trois quarts du poids de la tige et de la racine dans les Amarantes vigoureuses (*caudatus, nanus, pyramidalis, giganteus*), tout en demeurant en moindre proportion dans les feuilles.

Dans les espèces dont la végétation est demeurée languissante, la floraison lente, la fructification incomplète (*melancolicus, bicolor*), la proportion du ligneux surpasse à peine la moitié du poids et demeure à peu près la même dans les diverses parties. Ceci montre nettement la différence entre une plante qui fructifie mal, par suite d'une nutrition imparfaite, et une plante où la fructification a été supprimée par la destruction des inflorescences (*voir* p. 429 et 478).

IX. — *Grande consoude* (Borraginées).

	27 mai. — Poids relatif.
Feuilles	45,8
Tige	49,3
Racines	76,8
Ligneux dans la plante totale.	60,0
Poids absolu de la plante	$17^{gr},16$

Le ligneux est prépondérant dans les racines. Dans les feuilles il n'atteint pas la moitié du poids relatif.

X. — *Luzerne* (Légumineuses).

25 juin.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,14	62,6
Tige	0,27	86,8
Racines	0,08	84,4
Ligneux dans la plante totale..	0,49	77,5
Poids de la plante	0gr,616	100,0

A ce moment, la prépondérance du ligneux dans cette espèce est bien plus forte que chez les Borraginées ou les Amarantacées. Il domine surtout dans la tige et les racines.

3 octobre (regain).

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,20	34,0
Tige	0,52	65,0
Racines	0,89	72,9
Ligneux dans la plante totale..	1,81	61,8
Poids de la plante	2gr,625	100,0

Pour cette plante, à l'état de regain, la production relative du ligneux a été moindre que dans la période initiale de la végétation ; il a baissé dans toutes les parties. Cependant il forme 65 à 72 centièmes dans la tige et les racines ; mais seulement 62 centièmes dans la plante totale.

2° HYDRATES DE CARBONE SOLUBLES ET EXTRAIT.

Nous allons donner les résultats des analyses, en suivant le même ordre que précédemment.

AMARANTACÉES.

II. — *Amarantus caudatus* (hydrates solubles).

	Végétation commençante — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,066	22,2
Tige	0,082	33,5
Racines	0,012	18,1
Inflorescences	0,0	0,0
Hydrates dans la plante totale.	0,160	26,3
Poids de la plante	0gr,610	100,0

Ainsi, aux débuts de la végétation, les hydrates de carbone solubles forment le cinquième du poids des feuilles et des racines; ils constituent le tiers de la tige, où ils sont maximum, et le quart de la plante totale.

	Floraison commençante. — 4. — 30 juin. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	1,267	19,5
Tige	1,633	25,2
Racines	0,419	16,4
Inflorescences	0,162	26,9
Hydrates dans la plante totale.	3,471	21,6
Poids de la plante	16gr,50	100,0

La proportion relative des hydrates de carbone solubles dans la plante totale a diminué, par suite de la formation des principes ligneux et insolubles. Cependant elle est demeurée à peu près la même dans la feuille (un cinquième); mais elle a diminué un peu dans la tige, où elle

s'est réduite au quart. Cette proportion des hydrates de carbone solubles est à peu près la même dans les inflorescences, où elle atteint un maximum ; maximum correspondant au grand travail physiologique qui s'y développe.

	Floraison. — 5. — 11 septembre. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	5,934	20,8
Tige	6,024	12,0
Racines	1,305	7,2
Inflorescences	7,480	9,3
Hydrates dans la plante totale.	20,743	11,7
Poids de la plante	177gr,8	100,0

La proportion relative des hydrates de carbone solubles est réduite à moitié dans la plante totale, ainsi que dans ses diverses parties, tiges et racines ; elle tombe au tiers dans les inflorescences, par suite du travail de la reproduction. Mais elle est demeurée la même dans les feuilles.

	Fructification. — 6. — 19 octobre. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	6,43	14,7
Tige	5,17	8,1
Racines	0,85	6,6
Inflorescences	17,35	10,3
Hydrates dans la plante totale.	29,08	10,4
Poids de la plante	28gr,79	100,0

La diminution du poids des hydrates de carbone solubles s'accentue à la fois comme diminution absolue (sauf dans les feuilles), et comme diminution relative, dans toutes les parties sans exception. La tige, les inflorescences, les ra-

cines se rapprochent de plus en plus sous ce rapport; mais les feuilles renferment toujours le maximum des hydrates solubles. La proportion relative y reste encore les deux tiers de ce qu'elle était au début.

Tous ces faits caractérisent bien le rôle des hydrates solubles dans la nutrition du végétal et leur transformation en hydrates insolubles vers la fin de la végétation.

III. — *Amarantus nanus* (hydrates solubles).

	Végétation commençante. — 2. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	$0^{gr},049$	18,3
Tige	0,046	26,6
Racines	0,010	19,1
Inflorescences	0,005	25,0
Hydrates dans la plante totale.	0,110	21,5
Poids de la plante	$0^{gr},518$	100,0

Ces résultats diffèrent à peine de ceux de l'*Amarantus caudatus* le 30 juin. Les hydrates de carbone solubles prédominent dans la tige et les inflorescences; la feuille et les racines en contiennent un cinquième et la plante totale, 21 centièmes. Ces fortes doses répondent à une nutrition active et à un transport d'éléments rapide, au début des phénomènes de reproduction.

	Début de la floraison. — 3. — 22 juin. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	$0^{gr},35$	18,7
Tige	0,22	17,2
Racines	0,09	12,8
Inflorescences	0,20	22,6
Hydrates dans la plante totale.	0,86	13,1
Poids de la plante	$4^{gr},75$	100,0

L'inflorescence garde sa prépondérance; tandis que la proportion relative des hydrates de carbone solubles est déjà affaiblie dans la tige et surtout dans la racine.

Autre.

—

4. — 30 juin.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	1,03	14,3
Tige	1,64	29,3
Racines	0,31	19,3
Inflorescences	0,16	17,2
Hydrates dans la plante totale.	3,14	20,45
Poids de la plante	15gr,34	100,0

Dans cet échantillon les hydrates de carbone solubles sont au maximum dans la tige; mais leur proportion relative a baissé dans les feuilles et les inflorescences. Ce sont là des variations individuelles.

Fructification.

—

5. — 7 septembre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	2,0	14,4
Tige	1,7	10,3
Racines	0,3	8,1
Inflorescences	8,7	9,8
Hydrates dans la plante totale.	12,7	10,3
Poids de la plante	123gr,1	100,0

Les hydrates solubles ont baissé comme proportion relative dans la plante totale, où ils ne représentent plus que la moitié de leur proportion relative initiale : ce qui répond à l'accroissement du ligneux. Ils ont surtout diminué dans la tige, les feuilles retenant encore les deux tiers de leur proportion relative initiale.

Leur poids absolu n'a cependant pas cessé de croître. En somme, les proportions relatives des hydrates solubles dans les diverses parties de la plante sont à peu près les mêmes dans l'*Amarantus nanus* que dans l'*Amarantus caudatus*, arrivé à la même période de sa vie.

IV. — *Amarantus giganteus* (hydrates solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,0095	23,7
Tige	0,0075	24,4
Racines	0,002	23,6
Inflorescences	0,003	21,4
Hydrates dans la plante totale	0,0215	23,5
Poids de la plante	0gr,092	100,0

A ce moment, il y a donc prépondérance relative des hydrates de carbone solubles, comme dans les autres Amarantes; tant dans la plante totale que dans ses diverses parties, où ils sont distribués en proportions très voisines. Ceci répond à une circulation et à un transport très actifs des éléments.

	Floraison. — 4. — 22 juin. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,141	18,3
Tige	0,154	14,5
Racines	0,053	15,1
Inflorescences	0,178	19,6
Hydrates dans la plante totale	0,526	17,0
Poids de la plante	5gr,10	100,0

Les hydrates de carbone solubles ont diminué comme proportion relative, surtout dans la tige et les racines. Les feuilles et les inflorescences sont devenues prépondérantes à cet égard.

	Inflorescences rejetées (8gr,66). — 5. — 16 juillet. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	8,36	24,4
Tige	11,44	33,2
Racines	1,56	28,9
Radicelles	1,04	17,4
Hydrates dans la plante totale.	22,40	28,6
Poids de la plante	77gr,8	100,0

Il s'agit ici d'une plante en pleine vigueur de végétation commençante, et répondant à un état semblable à celui des analyses du 29 mai; au point de vue du moins des hydrates de carbone solubles. On remarquera que ceux-ci prédominent dans la tige et dans les racines, mais que les radicelles sont moins riches relativement.

	Floraison. — 6. — 17 septembre. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	9,0	17,4
Tige	23,8	15,7
Racines	1,6	11,7
Radicelles	1,5	10,4
Inflorescences	0,21	11,4
Hydrates dans la plante totale.	56,9	13,7
Poids de la plante	415gr,2	100,0

Ici les hydrates ont baissé relativement dans toutes les

parties : quoique la tige demeure voisine des feuilles sous ce rapport.

Les racines et les radicelles sont aussi devenues très voisines à ce moment, comme richesse en hydrates solubles.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	8,2	18,9
Tige	7,2	6,5
Racines	3,4	10,5
Inflorescences	16,2	12,5
Hydrates dans la plante totale.	35,0	11,0
Poids de la plante	318gr,3	100,0

Vers la fin de la végétation, la proportion relative des hydrates de carbone solubles dans l'*Amarantus giganteus* manifeste les mêmes caractères généraux, et à peu près les mêmes chiffres, que les *Amarantus caudatus* et *nanus*. Ces hydrates dominent pareillement dans les feuilles. Ils sont au minimum dans la tige et les racines, siège de la formation du ligneux et des hydrates insolubles.

V. — *Amarantus melancolicus* (hydrates solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 27 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,047	25,1
Tige	0,018	26,4
Racines	0,007	25,0
Inflorescences	0,00	0,0
Hydrates dans la plante totale.	0,072	28,0
Poids de la plante	0gr,286	100,0

Grande richesse de toutes les parties en hydrates de carbone solubles; comme pour les autres espèces à leurs débuts, au moment où la nutrition et le développement des tissus sont le plus actifs.

	Avant floraison. — 4. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 1,37	24,8
Tige	0,62	29,5
Racines	0,22	24,0
Inflorescences	0,0	0,0
Hydrates dans la plante totale.	2,21	25,9
Poids de la plante	8gr,52	100,0

Les caractères généraux de la répartition des hydrates de carbone solubles, comme richesse et uniformité, sont demeurés les mêmes; quoique le poids de la plante soit devenu 30 fois aussi grand.

	Avant floraison. — 5. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 10,9	20,5
Tige	16,1	23,5
Racines	1,8	14,0
Inflorescences	0,0	0,0
Hydrates dans la plante totale.	2,87	21,4
Poids dans la plante	134gr,0	100,0

Les hydrates de carbone solubles sont encore très abondants, quoique ayant un peu diminué relativement. Ils sont au maximum dans la tige, au minimum dans la racine, et ils forment environ le cinquième dans les feuilles; comme

dans les autres espèces congénères. Observons que le poids de la plante est 50 fois aussi considérable que le 27 mai.

	Floraison. — 6. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	7,05	26,5
Tige	4.09	21,2
Racines	0.73	14,7
Inflorescences	1.33	22.1
Hydrates dans la plante totale.	12.50	22.9
Poids de la plante	56gr.9	100.0

Cette analyse répond aux débuts de la reproduction et et l'on y retrouve les particularités de cette période observées sur les autres espèces, où elle s'est produite beaucoup plus tôt.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0.47	13.7
Tige	0.65	14,2
Racines	0.07	8.6
Inflorescences	0.70	15.3
Hydrates dans la plante totale.	1.89	14.1
Poids de la plante	13gr.4	100.0

Il s'agit cette fois d'un échantillon chétif et à végétation épuisée. On remarquera la faiblesse du chiffre relatif aux hydrates de carbone solubles dans les feuilles, affaiblissement qui répond d'ordinaire à la fin de la végétation dans les plantes congénères. Mais à ce moment les hydrates

de carbone solubles contenus dans la tige et les inflorescences n'avaient pas baissé dans la même proportion chez l'*Amarantus melancolicus;* ce qui montre que la formation du ligneux se faisait mal dans cet échantillon rachitique.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (hydrates solubles).

	Floraison ébauchée. — 3. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	5gr,05	17,0
Tige	9,84	24,7
Racines	1,17	18,2
Radicelles	0,55	15,9
Inflorescences	0,34	21,3
Hydrates dans la plante totale	16,9	20,9
Poids de la plante	81gr,58	100,0

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	64gr,47	24,7
Tige	93,34	13,9
Racines	8,30	14,4
Radicelles	3,44	10,5
Inflorescences	16,61	31,7
Hydrates dans la plante totale	186,2	17,3
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

Les hydrates de carbone solubles dominent d'abord dans la tige; leur proportion relative étant moindre dans les inflorescences, et surtout dans les feuilles, les racines et les radicelles : ces dernières répondent au minimum.

Plus tard, dans la tige et les racines, la proportion relative des hydrates de carbone solubles baisse; tandis qu'elle s'élève dans les feuilles, et surtout dans les inflorescences, où elle atteint un taux exceptionnel. Observons, d'ailleurs, que la deuxième analyse répond à une végétation tardive et où la floraison ne fait guère qu'arriver à son état normal. Elle correspond aux analyses de mai ou juin pour les *Amarantus caudatus* et *giganteus*.

VII. — *Amarantus bicolor* (hydrates solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	gr 0,007	18,9
Tige	0,0026	22,1
Racines	0,0012	27,5
Inflorescences	»	»
Hydrates dans la plante totale.	0,011	20,3
Poids de la plante	$0^{gr},053$	100,0

Aux débuts, les racines renferment le maximum d'hydrates solubles, ce qui est exceptionnel; les feuilles en contiennent le minimum.

	Avant floraison. — 4. — 7 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	gr 11,5	25,7
Tige	22,7	29,3
Racines	3,9	21,0
Inflorescences	»	»
Hydrates dans la plante totale.	38,1	27,1
Poids de la plante	$140^{gr},72$	100,0

La végétation devenant plus active, les hydrates solubles se sont accrus dans les feuilles et dans la tige, qui en renferme à ce moment le maximum relatif.

	Débuts de floraison. — 5. — 3 octobre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,47	22,4
Tige	3,01	28,1
Racines	0,15	13,6
Inflorescences	0,43	19,9
Hydrates dans la plante totale	4,1	25,2
Poids de la plante	16gr,09	100gr,0

L'état de ce pied, chétif et à végétation languissante et retardée, donne lieu aux mêmes remarques que le précédent, en ce qui touche les hydrates de carbone solubles; à cela près que ceux-ci sont en dose considérable dans les inflorescences, qui n'existaient pas pendant les périodes précédentes; tandis qu'ils ont diminué dans les racines.

VII *bis*. — *Amarantus sanguineus, paniculatus, speciosus.*

Ces variétés ont accompagné l'*Am. bicolor.*

	Amarantus sanguineus. — 16 juillet. Poids absolu.	relatif.	Amarantus paniculatus. — 16 juillet. Poids absolu.	relatif.	Amarantus speciosus. — 30 octobre. Poids absolu.	relatif.
	gr		gr		gr	
euilles	2,07	18,6	1,18	25,3	2,28	23,9
ige	2,81	22,7	1,14	35,2	2,85	14,0
acines	0,20	13,7	0,33	29,6	2,20	9,7
ıflorescences	0,23	21,0	»	»	7,07	13,4
Hydrates dans la plante totale	1,31	50,0	2,65	29,4	14,4	13,7
Poids de la plante	26gr,14	100,0	8gr,996	100,0	105gr,59	100,0

Dans les deux premières variétés, dans l'*Amarantus paniculatus* surtout, la dose des hydrates est élevée et répond aux commencements de la végétation. La tige y est prépondérante sous ce rapport. Pour l'*Amarantus speciosus,* qui s'est rapproché du terme de sa végétation, la tige, les racines et même les inflorescences se sont appauvries relativement; tandis que les feuilles ont atteint le maximum.

VIII. — *Célosie panachée* (hydrates solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,008	17,4
Tige	0,009	25,9
Racines	0,004	25,2
Inflorescences	»	»
Hydrates dans la plante totale	0,020	21,9
Poids de la plante	0gr,087	100,0

Les hydrates de carbone solubles sont au maximum dans la tige et la racine, au minimum dans les feuilles; comme aux débuts des divers Amarantes.

	Débuts de la floraison. — 4. — 30 juin. Jaune. Poids absolu.	relatif.	Rouge (4 *bis*). Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,11	15,0	gr 0,13	15,3
Tige	0,15	19,1	0,22	25,9
Racines	0,06	19,3	0,085	22,3
Inflorescences	0,07	27,5	0,06	25,0
Hydrates dans la plante totale	0,39	18,6	0,50	21,3
Poids de la plante	2gr,05	100,0	2gr,29	100,0

Mêmes remarques que ci-dessus, pour la tige, les racines et les inflorescences.

Floraison.

—

5. — 3 octobre.

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (5 *bis*). Poids absolu.	Rouge (5 *bis*). Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,28	18,7	1,08	19,3
Tige	0,93	18,6	0,60	16,4
Racines	0,21	20,8	0,71	18,1
Inflorescences	1,68	24,4	0,86	23,8
Hydrates dans la plante totale	3,10	21,6	3,2	21,0
Poids de la plante	14gr,24	100,0	14gr,34	100,0

Les hydrates de carbone solubles ont baissé comme proportion relative; si ce n'est dans les feuilles et surtout dans les inflorescences.

6. — 19 octobre

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (6 *bis*). Poids absolu.	Rouge (6 *bis*). Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,17	15,6	0,85	14,0
Tige	0,07	14,2	2,06	12,6
Racines	0,17	18,2	0,38	20,8
Inflorescences	0,75	17,2	2,03	23,5
Hydrates dans la plante totale	1,16	15,8	5,2	16,2
Poids de la plante	11gr,33	100,0	32gr,77	100,0

Mêmes observations que plus haut. La richesse relative des racines en hydrates de carbone solubles est remarquable. Observons toutefois qu'il s'agit ici d'une plante à végétation languissante, où la fructification s'est mal faite.

IX. — *Grande consoude* (Borraginées. — Hydrates solubles).

	Poids relatif. 27 mai.
Feuilles	10,8
Tige	22,6
Racines	11,4
Hydrates dans la plante totale	29,0
Poids absolu de la plante	17gr,16

Les hydrates sont ici prépondérants dans la tige, comme il convient à la période des débuts de la floraison.

X. — *Luzerne* (Légumineuses. — Hydrates solubles).

	25 juin. Poids relatifs.	3 octobre (regain).
Feuilles	3,6	28,5
Tige	0,9	15,1
Racines	0,8	14,3
Hydrates dans la plante totale	1,9	17,8
Poids absolu de la plante	0gr,616	2gr,625

Aux débuts, les hydrates de carbone solubles étaient ici bien moins abondants que dans les Amarantes, par suite de la prépondérance du ligneux. Mais ils se sont formés en quantité bien plus grande dans le regain, qui répond à la végétation de seconde période. Ils dominent alors dans les feuilles. Il y aurait lieu à cet égard à des recherches spéciales et plus développées sur les légumineuses et plantes des prairies.

En résumé, les principes hydrocarbonés solubles et transportables par la sève (extrait, etc.) tendent à s'accroître continuellement en poids absolu pendant la végétation. Quant à leur proportion relative, elle augmente d'abord, puis diminue ensuite, à cause de la formation du

ligneux et des hydrates insolubles. Elle est au maximum au moment de la floraison, surtout dans la tige, pour les plantes examinées.

A la fin, elle était devenue la plus forte dans les feuilles des Amarantes vigoureuses (*caudatus, nanus, giganteus, pyramidalis*). La tige ne conservait son avantage à cet égard que dans les plantes affaiblies (*melancolicus, bicolor*).

3° Albuminoides.

L'existence et la proportion de ces principes sont capitales, comme répondant au protoplasma et aux matières qui président à l'évolution végétale.

II. — *Amarantus caudatus* (albuminoïdes).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,058	19,4
Tige	0,028	11,2
Racines	0,075	11,3
Inflorescences	0,0	0,0
Albuminoïdes dans la plante totale..	0,093	15,3
Poids de la plante	0gr,610	100,0

A cette époque, les albuminoïdes sont à leur maximum relatif, surtout dans la feuille; ce qui s'explique par leur rôle dans l'évolution vitale à laquelle ils président. Même dans la tige, ils constituent le neuvième du poids. Enfin, la tige et la racine en renferment la même dose; ce qui montre la parenté de ces deux organes.

dans les autres espèces congénères. Observons que le poids de la plante est 50 fois aussi considérable que le 27 mai.

	Floraison. — 6. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	7,05	26,5
Tige	4,09	21,2
Racines	0,73	14,7
Inflorescences	1,33	22,1
Hydrates dans la plante totale.	12,50	22,9
Poids de la plante	56gr,9	100,0

Cette analyse répond aux débuts de la reproduction et et l'on y retrouve les particularités de cette période observées sur les autres espèces, où elle s'est produite beaucoup plus tôt.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,47	13,7
Tige	0,65	14,2
Racines	0,07	8,6
Inflorescences	0,70	15,3
Hydrates dans la plante totale.	1,89	14,1
Poids de la plante	13gr,4	100,0

Il s'agit cette fois d'un échantillon chétif et à végétation épuisée. On remarquera la faiblesse du chiffre relatif aux hydrates de carbone solubles dans les feuilles, affaiblissement qui répond d'ordinaire à la fin de la végétation dans les plantes congénères. Mais à ce moment les hydrates

de carbone solubles contenus dans la tige et les inflorescences n'avaient pas baissé dans la même proportion chez l'*Amarantus melancolicus;* ce qui montre que la formation du ligneux se faisait mal dans cet échantillon rachitique.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (hydrates solubles).

	Floraison ébauchée. — 3. — 16 juillet. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	5,05	17,0
Tige	9,84	24,7
Racines	1,17	18,2
Radicelles	0,55	15,9
Inflorescences	0,34	21,3
Hydrates dans la plante totale..	16,9	20,9
Poids de la plante	81gr,58	100,0

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	64,47	24,7
Tige	93,34	13,9
Racines	8,30	14,4
Radicelles	3,44	10,5
Inflorescences	16,61	31,7
Hydrates dans la plante totale.	186,2	17,3
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

Les hydrates de carbone solubles dominent d'abord dans la tige; leur proportion relative étant moindre dans les inflorescences, et surtout dans les feuilles, les racines et les radicelles : ces dernières répondent au minimum.

Les albuminoïdes sont à leur maximum relatif, surtout dans les feuilles et les inflorescences; comme dans l'*Am. caudatus*.

	Débuts de la floraison. — 3. — 22 juin. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,36	19,2
Tige	»	»
Racines	0,04	4,7
Inflorescences	0,11	12,5
Albuminoïdes dans la plante totale.	»	»
Poids de la plante	4gr,75	100,0

	Autre. — 4. — 30 juin. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	1gr,26	17,3
Tige	0,51	9,4
Racines	0,09	5,7
Inflorescences	0,13	14,9
Albuminoïdes dans la plante totale.	1,99	13,0
Poids de la plante	1gr,53	100,0

Le poids absolu des albuminoïdes est devenu 20 fois aussi grand, tandis que celui de la plante est devenu près de 500 fois aussi considérable. A ce moment, les albuminoïdes sont surtout concentrés dans la feuille.

	Fructification.	
	5. — 7 septembre.	
	Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,9	6,7
Tige	0,75	4,4
Racines	0,15	3,8
Inflorescences	9,7	10,0
Albuminoïdes dans la plante totale.	11,5	9,4
Poids de la plante	123gr,3	100,0

Le poids absolu des albuminoïdes a sextuplé. Leur proportion relative a diminué d'un tiers dans la plante totale. Elle s'est abaissée d'ailleurs dans toutes les parties de la plante; les inflorescences ayant conservé la plus grande richesse relative.

IV. — *Amarantus giganteus* (albuminoïdes).

	Végétation commençante.	
	3. — 29 mai.	
	Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,007	17,5
Tige	0,003	10,7
Racines	0,001	9,5
Inflorescences	0,003	18,5
Albuminoïdes dans la plante totale.	0,014	14,7
Poids de la plante	0gr,092	100,0

Les albuminoïdes forment le septième de la plantule; ils sont au maximum dans les feuilles et les inflorescences.

	Floraison. — 4. — 22 juin. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,046	6,1
Tige	0,030	2,8
Racines	0,013	3,7
Inflorescences	0,116	11,9
Albuminoïdes dans la plante totale.	0,95	6,4
Poids de la plante	5gr,10	100,0

Les albuminoïdes se sont accrus en poids absolu, quoique bien moins vite que la plante totale. Il en résulte que leur proportion relative a baissé et cela dans toutes les parties. Elle est maximum dans les inflorescences, là où se fait le travail de reproduction.

	Inflorescences rejetées (8gr,66). — 5. — 16 juillet. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	7,2	21,4
Tige	3,2	9,1
Racines	0,5	8,3
Radicelles	0,2	8,2
Albuminoïdes dans la plante totale.	11,1	14,4
Poids de la plante	77gr,8	100,0

L'état de cette plante répond à une période moins avancée que celui de l'échantillon précédent, période presque initiale. En effet, les albuminoïdes forment une dose considérable de la plante, et sont au maximum dans la feuille.

Floraison.

6. — 17 septembre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	5,6	12,8
Tige	4,2	2,8
Racines	0,4	2,9
Radicelles	0,5	2,9
Inflorescences	24,6	12,7
Albuminoïdes dans la plante totale.	35,3	8,5
Poids de la plante	415gr,2	100,0

Les albuminoïdes ont crû en poids absolu. Mais leur dose relative n'est plus que le douzième du poids total, au lieu du septième. Ils sont surtout concentrés dans les feuilles et dans les inflorescences; la tige et la racine n'en ayant retenu qu'une très faible proportion relative.

Fin de la végétation.

7. — 19 octobre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	5,4	12,5
Tige	4,8	4,3
Racines	0,9	2,8
Inflorescences	12,8	9,7
Albuminoïdes dans la plante totale.	23,9	7,5
Poids de la plante	318gr,3	100,0

Les résultats de cette analyse répondent à peu près à un même état de la végétation que la précédente, la plante étant épuisée et touchant à son terme.

V. — *Amarantus melancolicus* (albuminoïdes).

	Végétation commençante. — 3. — 27 mai. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,042	22,8
Tige	0,006	9,0
Racines	0,002	7,3
Inflorescences	0,0	0,0
Albuminoïdes dans la plante totale.	0,050	17,8
Poids de la plante	0gr,286	100,0

Plante à ses débuts, riche en albuminoïdes, surtout dans les feuilles.

	Avant la floraison. — 4. — 16 juillet. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	1,11	20,3
Tige	0,20	9,8
Racines	0,15	9,0
Inflorescences	0,0	0,0
Albuminoïdes dans la plante totale.	1,46	17,1
Poids de la plante	8gr,51	100,0

La plante végète lentement et son état initial s'est à peine modifié; l'évolution qui fait croître rapidement les principes hydrocarbonés n'a pas encore eu lieu. Au point de vue des albuminoïdes, la tige et les racines offrent toujours une richesse voisine.

	Avant la floraison. — 5. — 7 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	10,9	20,5
Tige	6,3	9,3
Racines	1,7	7,0
Inflorescences	0,0	0,0
Albuminoïdes dans la plante totale.	18,9	13,6
Poids de la plante	134^{gr},0	100,0

Au point de vue des albuminoïdes, l'état de la plante est celui qui précède l'évolution des fonctions de reproduction. Cependant son poids absolu est devenu 500 fois aussi considérable depuis le 27 mai.

	Floraison. — 6. — 31 octobre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	4,13	15,5
Tige	1,61	8,3
Racines	0,39	7,8
Inflorescences	0,96	15,9
Albuminoïdes dans la plante totale.	1,04	11,3
Poids de la plante	56^{gr},9	100,0

Cet échantillon était moins vigoureux que le précédent. Par suite de la floraison, la proportion relative des albuminoïdes a commencé à s'abaisser; quoique ces principes soient encore abondants dans les feuilles et dans les inflorescences.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,43	12,4
Tige	0,37	8,0
Racines	0,95	11,3
Inflorescences	0,46	10,3
Albuminoïdes dans la plante totale.	1,45	10,9
Poids de la plante	13gr,4	100,0

Ce pied est chétif, mais toutes ses parties sont riches en albuminoïdes. La plante n'est pas encore arrivée à la constitution chimique qui caractérise la fin de la vie des végétaux analogues, ayant accompli un cycle régulier.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (albuminoïdes).

	Floraison ébauchée. — 3. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	6,8	22,6
Tige	3,6	9,1
Racines	0,45	7,0
Radicelles	0,3	9,6
Inflorescences	0,3	20,2
Albuminoïdes dans la plante totale.	11,4	14,0
Poids de la plante	81gr,58	100,0

C'est l'état initial d'une plante riche en albuminoïdes, surtout dans la feuille et les inflorescences.

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 3,8	14,5
Tige	3,2	4,8
Racines	1,9	3,4
Radicelles	1,2	3,7
Inflorescences	6,1	11,9
Albuminoïdes dans la plante totale.	79,4	7,4
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

La plante a pris un développement énorme. Les albuminoïdes, dont le poids est devenu sept fois aussi grand qu'à l'origine, se sont portés surtout dans les feuilles et les inflorescences, comme à l'ordinaire. La tige est très robuste; cependant elle est relativement pauvre en albuminoïdes, aussi bien que les racines. Les radicelles ne sont pas plus riches à cet égard que les racines; ce qui mérite d'être noté.

VII. — *Amarantus bicolor* (albuminoïdes).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,007	19,7
Tige	0,002	15,2
Racines	0,0004	9,8
Inflorescences	»	»
Albuminoïdes dans la plante totale.	0,009	17,8
Poids de la plante	0gr,053	100,0

C'est l'état initial d'une plante, riche en albuminoïdes.

	Avant la floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	8,9 gr	19,3
Tige	5,8	7,5
Racines	1,5	7,9
Inflorescences	»	»
Albuminoïdes dans la plante totale.	16,2	11,3
Poids de la plante	140gr,7	100,0

Les albuminoïdes se sont concentrés dans les feuilles. La tige et les racines sont relativement plus pauvres; elles offrent une même richesse centésimale de ces principes.

	Débuts de la floraison. — 5. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	0,31 gr	14,7
Tige	0,41	4,1
Racines	0,12	11,1
Inflorescences	0,31	14,3
Albuminoïdes dans la plante totale.	1,15	7,3
Poids de la plante	16gr,09	100,0

Les albuminoïdes se trouvent en proportion relative plus forte dans les feuilles et les inflorescences. La racine s'écarte exceptionnellement de la tige. Celle-ci est d'ailleurs très prépondérante dans la plante, dont elle constitue les deux tiers environ; mais elle est pauvre en albuminoïdes.

Observons qu'il s'agit d'une végétation tardive et mal développée.

VIII. — *Célosie panachée* (Albuminoïdes).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,008	18,1
Tige	0,004	12,2
Racines	0,002	11,0
Inflorescences	0,0	0,0
Albuminoïde dans la plante totale.	0,012	14,6
Poids de la plante	$0^{gr},087$	100,0

Les principes albuminoïdes sont très abondants dans la plante totale, et ils abondent à la fois dans ses diverses parties, surtout dans les feuilles. A cet égard, c'est toujours le même état chimique initial que dans les autres végétaux étudiés.

Débuts de la floraison. — 4. — 30 juin.

	Variété jaune. Poids absolu.	Variété jaune. Poids relatif.	Variété rouge (4 *bis*). Poids absolu.	Variété rouge (4 *bis*). Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,05	9,2	0,045	5,5?
Tige	0,05	6,7	0,065	8,1
Racines	0,02	6,4	0,020	5,7
Inflorescences	0,025	11,2	0,03	11,2
Albuminoïdes dans la plante totale	0,17	8,0	0,16	7,0
Poids de la plante	$2^{gr},05$	100,0	$2^{gr},29$	100,0

Les albuminoïdes ont baissé relativement partout. Ils abondent dans les inflorescences : ce qui est normal. Mais la feuille semble exceptionnellement pauvre (?) en albuminoïdes, surtout si on la compare aux autres espèces. La plante était d'ailleurs chétive à ce moment.

Floraison.

—

5. — 3 octobre.

	Variété jaune. Poids		Variété rouge (5 *bis*). Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,21	13,9	0,12	12,5
Tige	0,29	6,0	0,12	3,7
Racines.............	0,06	5,8	0,04	5,5
Inflorescences.......	0,84	12,3	0,90	10,7
Albuminoïdes dans la plante totale......	1,40	9,9	1,26	8,7
Poids de la plante...	14gr,24	100,0	14gr,34	100,0

La distribution des albuminoïdes est normale; avec prépondérance dans les feuilles et les inflorescences. La tige et la racine sont au contraire relativement pauvres en albuminoïdes. A cet égard, la variété rouge est plus pauvre relativement, et même absolument, que la variété jaune.

6. — 19 octobre.

	Jaune. Poids		Rouge (*bis*). Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
	gr		gr	
Feuilles.............	0,19	16,4	0,97	17,1
Tige................	0,29	6,3	0,98	6,0
Racines.............	0,05	5,0	0,10	4,6
Inflorescences.......	0,38	8,2	1,27	15,1
Albuminoïdes dans la plante totale......	0,90	7,9	3,3	10,3
Poids de la plante...	11gr,335	100,0	32gr,77	100,0

Cet échantillon est plus riche en albuminoïdes que le précédent; surtout dans les feuilles. Dans la variété rouge les inflorescences prédominent et elles sont bien plus

riches en albuminoïdes que dans la variété jaune. Est-ce un accident ?

Venons aux plantes des autres familles.

IX. — *Grande consoude* (Borraginées. — Albuminoïdes).

	27 mai. Poids relatif en centièmes.
	gr
Feuilles	25,0
Tige	11,8
Racines	10,0
Albuminoïde dans la plante totale.	16,0
Poids absolu de la plante	17gr,16

Les albuminoïdes dominent dans la feuille; la tige et la racine sont à peu près de même richesse. Enfin la composition de la plante totale à cet égard répond aux débuts de son évolution.

X. — *Luzerne* (Légumineuses. — Albuminoïdes).

	Poids relatif en centièmes.	
	25 juin.	3 octobre (regain).
	gr	gr
Feuilles	21,8	23,3
Tige	4,2	9,5
Racines	4,6	6,3
Albuminoïdes dans la plante totale.	10,7	11,0
Poids absolu de la plante	0gr,616	2gr,625

Mêmes observations générales.

En résumé, les principes albuminoïdes sont concentrés dans les feuilles des végétaux au début; dans les feuilles et les inflorescences, à la fin. Au moment de la floraison, ils tendent vers une répartition plus uniforme, à cause des transports de matière azotée produits pendant cette période physiologique. Dans les plantes où la fructification s'est mal faite (*A. melancolicus, A. bicolor*), la répartition

finale des principes albuminoïdes offre de moindres divergences, parce qu'ils n'ont pas été utilisés au même degré par la fonction de reproduction.

Enfin leur proportion relative tombe à la fin vers la moitié à peu près de ce qu'elle était aux débuts, et même beaucoup plus bas dans les tiges et les racines.

4° SELS SOLUBLES REPRÉSENTÉS PAR LE CARBONATE DE POTASSE.

II. — *Amarantus caudatus* (sels solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,037	12,3
Tige	0,043	17,5
Racines	0,005	8,1
Inflorescences	0,0	0,0
Sels solubles dans la plante totale.	0,085	13,9
Poids de la plante	0gr,610	100,0

Les sels solubles se trouvent à ce moment au maximum dans la tige, siège de la circulation de la sève; leur proportion relative et absolue est voisine de la précédente dans les feuilles. Enfin leur proportion relative s'élève au septième du poids total de la plante.

	Floraison commençante. — 4. — 30 juin. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,692	10,6
Tige	1,060	16,4
Racines	0,278	10,8
Inflorescences	0,032	5,4
Sels solubles dans la plante totale.	2,062	12,7
Plante totale	16gr,15	100,0

Les sels solubles sont toujours au maximum dans la tige; puis viennent les feuilles et les racines : les inflorescences sont au minimum.

	Floraison. — 5. — 11 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,67	9,4
Tiges	2,60	5,2
Racines	0,50	2,7
Inflorescences	3,92	4,9
Sels solubles dans la plante totale.	9,69	5,4
Poids de la plante	177gr,8	100,0

Les feuilles ont peu varié comme richesse relative en sel soluble, ainsi que les inflorescences. Mais les tiges et surtout les racines sont relativement pauvres en sels solubles. La proportion absolue de ceux-ci a cru bien moins vite que le poids de la plante, dont ils ne forment plus que la vingtième partie.

	Fructification. — 6. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,40	5,5
Tige	4,15	6,5
Racines	0,64	5,2
Inflorescences	9,07	5,4
Sels solubles dans la plante totale.	16,26	5,6
Poids de la plante	287gr,9	100,0

Cette fois, les diverses parties offrent une richesse à peu près uniforme en sels solubles; richesse relative qui est d'ailleurs tombée au plus bas, par suite de la formation des principes hydrocarbonés.

III. — *Amarantus nanus* (sels solubles).

	Végétation commençante. — 2. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,017	6,2
Tige	0,016	9,2
Racines	0,0035	7,4
Inflorescences	0,0015	8,0
Sels solubles dans la plante totale.	0,038	7,4
Poids de la plante	0gr,518	100,0

A ce moment, la répartition offre de moindres divergences que dans l'*Amarantus caudatus*. Les sels solubles sont au maximum dans la tige. Leur proportion relative dans la plante totale n'est pas considérable.

	Débuts de la floraison. — 3. — 22 juin. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,15	8,1
Tige	0,11	8,7
Racines	0,03	4,7
Inflorescences	0,05	6,1
Sels solubles dans la plante totale.	0,34	7,3
Poids de la plante	4gr,75	100,0

La répartition tend à devenir uniforme; la racine renferme le minimum de sels solubles, comme dans les analyses ci-dessus.

Autre.

—

4. — 30 juin.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,93	13,0
Tige	0,90	16,0
Racines	0,13	8,2
Inflorescences	0,07	7,9
Sels solubles dans la plante totale.	2,03	13,25
Poids de la plante	15gr,34	100,0

Le développement de cet échantillon a été fort différent du précédent, malgré le voisinage des dates. La plante est bien plus voisine de son état initial et plus riche en sels solubles, surtout dans la tige. Dans la plante totale, leur richesse est également presque double. Ceci montre l'étendue des variations individuelles.

Fructification.

—

5. — 7 septembre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	1,5	10,3
Tige	1,0	6,4
Racines	0,1	2,9
Inflorescences	2,7	3,0
Sels solubles dans la plante totale	5,3	4,35
Poids de la plante	123gr,1	100,0

Cette fois, les sels solubles ont beaucoup diminué, comme proportion relative, dans la plante totale et dans ses diverses parties.

Ils sont au maximum dans les feuilles; peut-être parce que les derniers liquides tendent à s'y réunir, par suite de l'évaporation.

IV. — *Amarantus giganteus* (sels solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,0045	11,3
Tige	0,004	12,75
Racines	0,0005	7,3
Inflorescences	0,001	8,6
Sels solubles dans la plante totale	0,010	11,0
Poids de la plante	0gr,092	100,0

Les sels solubles sont abondants, surtout dans la tige et dans les feuilles.

	Floraison. — 4. — 12 juin. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,063	8,1
Tige	0,071	6,5
Racines	0,010	2,7
Inflorescences	0,051	5,4
Sels solubles dans la plante totale	0,195	6,2
Poids de la plante	5gr,10	100,0

La proportion relative des sels solubles a diminué, par suite de la formation des principes hydrocarbonés. Ils sont au minimum dans la racine.

Inflorescences rejetées

—

5. — 16 juillet.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	3gr,2	9,4
Tige	5,7	16,6
Racines	0,9	13,6
Radicelles	0,2	8,5
Sels solubles dans la plante totale	9,8	12,9
Poids de la plante	77gr,8	100,0

Cet échantillon répond à une végétation plus active et moins avancée dans ses périodes que la précédente. Les sels sont au maximum dans la tige et les racines. Enfin, circonstance remarquable, leur proportion est moindre dans les radicelles que dans les racines.

Floraison.

—

6. — 17 septembre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	4gr,8	9,0
Tige	11,0	7,3
Racines et radicelles	1,2 0,3	8,6 1,8
Inflorescences	9,3	5,1
Sels solubles dans la plante totale	26,6	6,4
Poids de la plante	415gr,2	100,0

Les sels solubles n'ont pas varié relativement dans les feuilles; tandis que leur proportion relative a diminué de moitié dans la tige et dans les racines. Elle n'est pas très forte dans les inflorescences, dont le poids pourtant est à ce moment très notable.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,5	5,8
Tige	4,3	3,9
Racines	1,5	4,6
Inflorescences	7,6	5,8
Sels solubles dans la plante totale	15,9	5,0
Poids de la plante	318gr,5	100,0

Les sels solubles ont diminué partout comme proportion relative, par suite de la formation des principes hydrocarbonés et du ligneux. La tige et la racine sont fort appauvries en sels solubles. Les feuilles et les inflorescences sont au maximum à cet égard.

V. — *Amarantus melancolicus* (sels solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 27 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,021	11,0
Tige	0,005	7,4
Racines	»	»
Inflorescences	0,0	0,0
Sels solubles dans la plante totale	»	»
Poids de la plante	0gr,286	100,0

Le maximum des sels solubles existe dans les feuilles; ce qui est remarquable à ce moment de la végétation.

Avant floraison.

—

4. — 16 juillet.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	0gr,65	11,6
Tige	0,33	15,5
Racines	0,10	11,2
Inflorescences	0,0	0,0
Sels solubles dans la plante totale	1,06	12,5
Poids de la plante	8gr,52	100,0

La tige a repris sa prépondérance relative, quoique les feuilles contiennent un plus grand poids absolu de sels solubles.

Avant floraison.

—

5. — 7 septembre.

	Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	3gr,6	6,8
Tige	9,9	14,4
Racines	1,8	6,9
Inflorescences	0,0	0,0
Sels solubles dans la plante totale	14,3	10,6
Poids de la plante	134gr,0	100,0

La prépondérance de la tige en sels solubles est ici à la fois relative et absolue. La pauvreté des racines en sels solubles est conforme à toutes les autres observations.

	Floraison. — 6. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	1gr,52	5,7
Tige	2,00	10,3
Racines	0,24	4,9
Inflorescences	0,38	6,4
Sels solubles dans la plante totale	4,14	7,4
Poids de la plante	56gr,9	100,0

La tige est toujours prépondérante, comme proportion de sels solubles; quoique sa richesse relative à cet égard ait baissé. Les fleurs et les inflorescences ont une richesse voisine, supérieure d'ailleurs à celle de la racine.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,10	3,0
Tige	0,42	9,1
Racines	0,03	3,4
Inflorescences	0,30	6,5
Sels solubles dans la plante totale.	0,85	6,3
Poids de la plante	13gr,4	100,0

La tige renferme le maximum de sels de potasse, au point de vue relatif comme au point de vue absolu. Ceci répond d'ailleurs à un échantillon chétif.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (sels solubles).

	Floraison ébauchée. — 3. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,75	9,2
Tige	5,53	13,8
Racines	0,51	7,7
Radicelles	0,27	7,8
Inflorescences	0,06	3,9
Sels solubles dans la plante totale.	9,1	11,2
Poids de la plante	81gr,58	100,0

La tige est au maximum relatif et absolu. Puis viennent les feuilles; ce sont les inflorescences qui renferment le moins de sels solubles. Les racines et les radicelles ont la même richesse relative.

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	26,7	10,2
Tige	21,5	3,2
Racines	1,6	2,8
Radicelles	1,0	3,3
Inflorescences	2,4	4,8
Sels solubles dans la plante totale.	5,54	5,1
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

Ici les sels solubles se sont concentrés dans les feuilles au moment de la floraison, en abandonnant la tige et les racines; l'absorption aux dépens du sol semble, pour ainsi dire, ne plus se faire à ce moment.

VII. — *Amarantus bicolor* (sels solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,0023	6,3
Tige	0,0011	9,4
Racines	0,0004	10,2
Inflorescences	»	»
Sels solubles dans la plante totale.	0,004	7,3
Poids de la plante	0gr,053	100,0

Les sels solubles ne sont pas encore abondants; ce qui rappelle l'*Am. nanus* à ses débuts (p. 540). Ils sont au maximum dans la tige et dans la racine. La prépondérance dans la racine est exceptionnelle.

	Avant la floraison. — 4. — 7 septembre. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	gr 3,9	8,8
Tige	6,1	7,9
Racines	1,4	7,6
Inflorescences	»	»
Sels solubles dans la plante totale	11,4	8,1
Poids de la plante	140gr,7	100,0

Le maximum est ici dans les feuilles. La répartition des sels solubles tend d'ailleurs à devenir uniforme, de même que dans l'*Am. nanus*, n° 3 (p. 540). Leur proportion relative est faible.

	Débuts de la floraison. — 5. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,14	6,6
Tige	0,74	6,8
Racines	0,02	2,35
Inflorescences	0,13	6,0
Sels solubles dans la plante totale	1,0	6,3
Poids de la plante	16gr,09	100,0

Ce pied est chétif et mal développé. La proportion des sels solubles a baissé encore et la racine est tombée au minimum; sans doute parce que l'absorption aux dépens du sol est devenue nulle ou presque nulle.

VIII. — *Célosie panachée* (Sels solubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids.	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,0027	6,6
Pétioles	0,0026	8,8
Racines	0,0015	10,5
Inflorescences	0,0	0,0
Sels solubles dans la plante totale	0,007	8,2
Poids de la plante	0gr,087	100,0

Les racines sont au maximum relatif; sans doute à cause de la diminution de l'absorption aux dépens du sol. Puis viennent les pétioles; les feuilles en dernier lieu.

Débuts de la floraison.

4. — 30 juin.

	Jaune. Poids		Rouge (4 *bis*). Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
	gr		gr	
Feuilles	0,07	9,7	0,07	8,8
Pétioles	0,08	10,7	0,07	8,4
Racines	0,02	7,1	0,025	6,2
Inflorescences	0,015	6,5	0,015	6,2
Sels solubles dans la plante totale	0,19	9,4	0,18	8,0
Poids de la plante	2gr,05	100,0	2gr,29	100,0

Le maximum des sels solubles est ici dans les pétioles et les feuilles, les racines étant tombées au-dessous. Ceci se manifeste dans les deux variétés.

Floraison.

5. — 3 octobre.

	Jaune. Poids.		Rouge (5 *bis*). Poids.	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
Feuilles	»	»	»	»
Pétioles	0,24	5,2	0,17	4,5
Racines	»	»	»	»
Inflorescences	0,40	5,9	0,41	4,7
Sels solubles dans la plante totale	»	»	»	»
Poids de la plante	14gr,24	100,0	14gr,34	100,0

La répartition des sels solubles semble tendre à devenir uniforme.

La variété rouge semble un peu plus pauvre que la jaune.

	6. — 19 octobre.			
	Jaune. Poids.		Rouge (6 *bis*). Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
Feuilles	»	»	0,30	4,8
Pétioles	0,38	7,9	0,86	8,2
Racines	»	»	0,06	3,8
Inflorescences	0,23	4,8	0,37	4,6
Sels solubles dans la plante totale	»	»	1,6	4,9
Poids de la plante	11gr,335	100,0	32gr,77	100,0

Les deux variétés sont de même richesse. Les pétioles sont au maximum; la tige au minimum, de même que dans les espèces précédentes.

IX. — *Grande consoude* (Borraginées. — Sels solubles).

	27 mai. Poids relatif en centièmes.
Feuilles	9,0
Tige	14,6
Racines	3,7
Sels solubles dans la plante totale.	8,7
Poids absolu de la plante	17gr,16

La tige est au maximum, la racine au minimum : ce qui montre que l'absorption par le sol fonctionne déjà très imparfaitement.

X. — *Luzerne* (Légumineuses. — Sels solubles).

	25 juin.	3 oct. (regain).
	Poids	
	relatif.	relatif.
Feuilles	7,8	5,2
Tige	4,0	3,7
Racines	4,0	1,8
Sels solubles dans la plante totale.	5,4	3,1
Poids absolu de la plante	0gr,616	2gr,625

Au moment du regain, la valeur des racines en sels solubles est minimum; comme pour les autres plantes étudiées à la même époque.

En résumé, la présence et la proportion des sels de potasse sont corrélatives des phénomènes d'oxydation; ces sels, au début, sont surtout concentrés dans la tige et les feuilles. Vers la fin, ils tendent à se répartir uniformément dans les *Amarantus caudatus, Amarantus giganteus* et dans la Célosie. Les racines ont offert en général la plus faible proportion relative, principalement à la fin de la végétation.

5° Matières minérales insolubles.

Rappelons que ces mots désignent les matières insolubles obtenues par incinération (p. 398 et 487). Une partie est déjà insoluble dans la plante vivante.

II. — *Amarantus caudatus* (matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. 3. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,030	9,9
Tige	0,016	6,4
Racines	0,016	15,4
Inflorescences	0,0	0,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,056	9,1
Poids de la plante	0gr,610	100,0

A ce moment, les matières envisagées sont au maximum relatif dans la racine, qui est le siège de l'absorption aux dépens du sol; ainsi que dans les feuilles, qui sont le terminus de la circulation de la sève. La tige, région moyenne, en renferme le minimum. Il ne saurait en être autrement : une partie de ces matières étant déjà insoluble

dans la plante vivante, les vaisseaux et conduits de la tige ne tarderaient pas à s'obstruer en raison de leur accumulation.

	Floraison commençante. — 4. — 30 juin. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,492	7,6
Tige	0,355	6,5
Racines	0,136	5,4
Inflorescences	0,025	4,3
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,008	6,3
Poids de la plante	16gr,15	100,0

L'accumulation dans les feuilles des matières fixes susceptibles de devenir insolubles devient prépondérante; les racines sont bien moins riches : comme si le dépôt de matières insolubles, formé aux débuts dans la racine, y avait joué le rôle d'une réserve, devenue graduellement soluble.

	Floraison. — 5. — 11 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	2gr,912	10,2
Tige	4,066	8,2
Racines	2,410	13,2
Inflorescences	3,665	4,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,3053	7,4
Poids de la plante	177gr,8	100,0

Le maximum relatif a reparu dans les racines et les feuilles. Les inflorescences, siège du mouvement nutritif le plus actif, sont toujours au minimum..

	Fructification. — 6. — 19 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 9,09	20,8
Tige	4,57	7,2
Racines	0,97	7,9
Inflorescences	5,71	3,4
Matières fixes insolubles dans la plante totale	20,34	7,3
Poids de la plante	287gr,9	100,0

L'accumulation, dans les feuilles, des matières fixes susceptibles de devenir insolubles est ici manifeste et prépondérante.

III. — *Amarantus nanus* (matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. — 2. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,035	12,8
Tige	0,017	9,4
Racines	0,006	12,8
Inflorescences	0,002	9,4
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,060	11,5
Poids de la plante	0gr,518	100,0

Prépondérance au début, dans la racine et dans les feuilles, des matières fixes susceptibles de devenir insolubles.

Débuts de la floraison.

3. — 22 juin.

	Poids absolu.	Poids relatif
	gr	
Feuilles	0,18	10,3
Tige	0,10	7,3
Racines	0,14	18,1
Inflorescences	0,05	5,5
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,47	9,8
Poids de la plante	4gr,75	100,0

La réserve formée dans les racines est ici très marquée; la tige et les inflorescences, sièges d'un mouvement actif de nutrition, étant au minimum.

Autre.

4. — 30 juin.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	0,58	7,8
Tige	0,33	6,0
Racines	0,07	4,0
Inflorescences	0,03	3,5
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,01	6,6
Poids de la plante	15gr,34	100,0

La racine est au minimum; les feuilles sont toujours au maximum. Ceci répond à une période ultérieure, déjà accentuée pour d'autres espèces.

	Fructification. — 5. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,0	13,7
Tige	0,6	3,6
Racines	0,4	10,0
Inflorescences	4,8	5,4
Matières fixes insolubles dans la plante totale	7,8	6,25
Poids de la plante	123gr,1	100,0

Les matières fixes susceptibles de devenir insolubles sont au maximum dans les feuilles, au minimum dans la tige; leur accumulation dans la racine a recommencé.

IV. — *Amarantus giganteus* (matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,005	12,8
Tige	0,0035	11,4
Racines	0,0015	16,2
Inflorescences	5,001	8,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,011	11,9
Poids de la plante	0gr,092	100,0

Les matières fixes sont au maximum dans la racine et dans les feuilles; comme dans les autres espèces, aux débuts de la végétation.

	Floraison. — 4. — 22 juin. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,067	9,3
Tige	0,039	3,7
Racines	0,075	21,1
Inflorescences	0,058	6,2
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,239	7,8
Poids de la plante	5gr,10	100,0

La réserve, dans les racines, des matières fixes susceptibles de devenir insolubles s'accentue. La tige, où la circulation est très active, est au minimum.

	Inflorescences à part. — 5. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	2,6	7,6
Tige	1,7	5,1
Racines	0,5	8,5
Radicelles	0,7	25,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale	5,5	6,1
Poids de la plante	77gr,8	100,0

La répartition relative tend vers l'uniformité, sauf dans les radicelles, qui sont en contact direct avec le sol.

	Floraison. — 6. — 17 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	7,5	14,4
Tige	7,1	4,7
Racines	1,7	12,0
Radicelles	1,5	10,5
Inflorescences	7,1	3,8
Matières fixes insolubles dans la plante totale	24,9	6,0
Poids de la plante	415gr,2	100,0

La prépondérance des feuilles est marquée; puis viennent les racines et radicelles, dont les titres sont voisins entre eux.

	Fin de la végétation. — 7. — 19 octobre. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Feuilles	7,5	17,3
Tige	8,6	7,7
Racines	2,8	8,4
Inflorescences	5,0	3,8
Matières fixes insolubles dans la plante totale	23,9	7,5
Poids de la plante	318gr,3	100,0

Ici la prépondérance des feuilles est très accentuée.

V. — *Amarantus melancolicus* (matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. — 3. — 27 mai. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,024	14,1
Tige	0,006	8,9
Racines	»	»
Inflorescences	0,0	0,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	»	»
Poids de la plante	0gr,286	100,0

Prépondérance des feuilles.

	Avant la floraison. — 4. — 16 juillet. Poids absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,60	10,9
Tige	0,19	8,8
Racines	0,11	12,0
Inflorescences	0,0	0,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,89	10,5
Poids de la plante	8gr,52	100,0

La prépondérance des racines et des feuilles est manifeste.

	Avant la floraison. — 5. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	5,30 gr	9,9
Tige	4,46	6,5
Racines	0,97	7,7
Inflorescences	0,0	0,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	10,73	8,0
Poids de la plante	134gr,0	100,0

Les feuilles sont au maximum; mais la répartition tend à devenir uniforme.

	Floraison. — 6. — 3 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	3,70 gr	13,2
Tige	2,39	12,4
Racines	0,86	17,3
Inflorescences	0,52	8,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale	7,47	13,0
Poids de la plante	56gr,9	100,0

Les racines reprennent leur prépondérance, comme dans les autres espèces, à ce moment de la vie végétale.

	Fin de la végétation. — 7. — 29 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 0,65	19,0
Tige	0,65	14,2
Racines	0,20	23,8
Inflorescences	0,48	10,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,98	14,8
Poids de la plante	13gr,4	100,0

Dans cette plante chétive et épuisée, les matières fixes susceptibles de devenir insolubles s'accumulent partout en proportion exceptionnelle.

VI. — *Amarantus pyramidalis* (Matières fixes insolubles).

	Floraison ébauchée — 3. — 16 juillet. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	gr 2,85	9,6
Tige	2,33	5,9
Racines	0,57	8,7
Radicelles	0,20	5,9
Inflorescences	0,09	5,7
Matières fixes insolubles dans la plante totale	6,04	7,5
Poids de la plante	81gr,58	100,0

Les feuilles et les racines sont prépondérantes, au point de vue des matières insolubles.

	Floraison. — 4. — 7 septembre. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	17,0 gr	6,8
Tige	17,9	2,7
Racines	3,6	6,2
Radicelles	2,9	8,9
Inflorescences	2,5	4,7
Matières fixes insolubles dans la plante totale	43,0	4,1
Poids de la plante	1077gr,7	100,0

Prépondérance des feuilles, des racines et surtout des radicelles.

VII. — *Amarantus bicolor* (Matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. — 3. — 29 mai. Poids absolu.	Poids relatif.
Feuilles	0,006 gr	16,0
Tige	0,0016	14,0
Racines	0,0006	14,6
Inflorescences	»	»
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,008	15,4
Poids de la plante	0gr,053	100,0

Répartition presque uniforme. Grande richesse en matières fixes, susceptibles de devenir insolubles.

	Avant la floraison. — 4. — 7 septembre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	3gr,85	8,6
Tige	4,95	6,5
Racines	1,1	6,2
Inflorescences	»	»
Matières fixes insolubles dans la plante totale	9,9	7,1
Poids de la plante	140gr,7	100,0

Répartition presque uniforme, avec prépondérance dans les feuilles. La richesse relative est moitié moindre qu'au début; mais la richesse absolue est centuplée.

	Débuts de la floraison. — 5. — 8 octobre. Poids	
	absolu.	relatif.
Feuilles	0gr,22	10,5
Tige	0,91	8,5
Racines	0,20	19,0
Inflorescences	0,14	6,5
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,48	9,2
Poids de la plante	16gr,09	100,0

Les racines sont prépondérantes, au point de vue qui nous occupe. Cet échantillon est plus languissant que le précédent et répond à une plante épuisée.

VIII. — *Célosie panachée.* (Matières fixes insolubles).

	Végétation commençante. 3. — 29 mai. Poids	
	absolu.	relatif.
	gr	
Feuilles	0,045	11,8
Tige	0,0054	17,1(?)
Racines	0,020	13,2
Inflorescences	0,0	0,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,012	14,0
Poids de la plante	0gr,087	100,0

La plantule est très riche en matières fixes susceptibles de devenir insolubles, comme les espèces ci-dessus.

	Débuts de la floraison. 4. — 30 juin. Jaune. Poids		Rouge (4 *bis*) Poids	
	absolu.	relatif.	absolu.	relatif
	gr		gr	
Feuilles	0,06	7,8	0,08	9,5
Tige	0,03	3,8	0,02	3,0
Racines	0,035	11,5	0,04	11,0
Inflorescences	0,008	3,7	0,01	3,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale	0,13	6,3	0,15	6,7
Poids de la plante	2gr,05	100,0	2gr,29	100,0

Racines au maximum, tige et inflorescences au minimum.

Floraison.

—

5. — 3 octobre.

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (5 *bis*) Poids absolu.	Rouge (5 *bis*) Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	»	»	»	»
Tige	0,43	8,8	0,32	8,8
Racines	»	»	»	»
Inflorescences	0,50	7,4	0,21	6,0
Matières fixes insolubles dans la plante totale..	»	»	»	»
Poids de la plante	14gr,24	100,0	14gr,34	100,0

Les deux variétés donnent des chiffres pareils.

6. — 19 octobre.

	Jaune. Poids absolu.	Jaune. Poids relatif.	Rouge (6 *bis*) Poids absolu.	Rouge (6 *bis*) Poids relatif.
	gr		gr	
Feuilles	»	»	0,59	10,0
Tige	0,38	8,0	1,31	8,0
Racines	»	»	0,40	21,7
Inflorescences	0,34	7,6	0,46	5,6
Matières fixes insolubles dans la plante totale..	»	»	2,9	8,5
Poids de la plante	11gr,335	100,0	32gr,77	100,0

Le maximum relatif dans les racines est très accentué.

IX. — *Grande consoude* (Borraginées. — Matières fixes insolubles).

	27 mai. Poids relatifs (en centièmes).
Feuilles	8,9
Tige	2,3
Racines	0,5
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,8
Poids absolu de la plante	17gr,16

Ici l'accumulation dans la feuille des matières fixes susceptibles de devenir insolubles est manifeste. La tige est très appauvrie.

X. — *Luzerne* (Légumineuses. — Matières fixes insolubles).

	25 juin. Poids relatifs.
Feuilles	4,1
Tige	4,0
Racines	4,3
Matières fixes insolubles dans la plante totale	5,4
Poids absolu de la plante	0gr,616

Répartition uniforme à ce moment.

	3 octobre (regain). Poids relatifs.
Feuilles	8,8
Tige	6,8
Racines	4,7
Matières fixes insolubles dans la plante totale	6,2
Poids absolu de la plante	2gr,625

Les feuilles sont prépondérantes, au point de vue des matières fixes insolubles; la racine est au minimum à ce moment.

En résumé, les matières minérales susceptibles de devenir insolubles par l'incinération ont une tendance marquée à s'accumuler dans les feuilles; si ce n'est dans les plantes à végétation languissante, telles que l'*Amarantus melancolicus* et l'*Amarantus bicolor*, plantes où elles semblent s'arrêter dans les racines : probablement par suite de l'action insuffisante des agents qui les rendent solubles et qui leur permettent ainsi de circuler dans le végétal jusqu'à la feuille. Plusieurs périodes successives dans la vie végétale sont marquées à cet égard, d'après les développements qui précèdent.

Les conclusions générales qui se dégagent de cette longue étude sur la marche de la végétation dans les plantes annuelles ont été développées à plusieurs reprises dans le cours de ce Mémoire, et répétées si souvent à l'occasion de chaque espèce, qu'il paraît inutile de les reprendre encore une fois. Nous nous bornerons à renvoyer le lecteur aux pages suivantes :

Ligneux et hydrates de carbone insolubles : plante totale, p. 458, 467;
Répartition, p. 478, 492, 506.

Hydrates de carbone solubles et extrait : plante totale, p. 459, 467;
Répartition, p. 481, 508, 522.

Albuminoïdes : plante totale, p. 460, 467;
Répartition, p. 483, 523, 524, 537.

Sels solubles : plante totale, p. 462, 467.
Répartition, p. 486, 538, 552.

Matières fixes insolubles : plante totale, p. 464, 467;
Répartition, p. 489, 552, 567.

IX. — *Grande consoude* (Borraginées. — Matières fixes insolubles).

	27 mai. Poids relatifs (en centièmes).
Feuilles	8,9
Tige	2,3
Racines	0,5
Matières fixes insolubles dans la plante totale	1,8
Poids absolu de la plante	$17^{gr},16$

Ici l'accumulation dans la feuille des matières fixes si ceptibles de devenir insolubles est manifeste. La tige très appauvrie.

X. — *Luzerne* (Légumineuses. — Matières fixes insolubles)

	25 juin. Poids relatifs.
Feuilles	4,1
Tige	4,0
Racines	4,3
Matières fixes insolubles dans la plante totale	5,4
Poids absolu de la plante	$0^{gr},616$

Répartition uniforme à ce moment.

	3 octobre (regain). Poids relatifs.
Feuilles	8,8
Tige	6,8
Racines	4,7
Matières fixes insolubles dans la plante totale	6,2
Poids absolu de la plante	$2^{gr},625$

Ces résultats nous serviront de bases pour les recherches individuelles que nous poursuivons sur la formation des principes immédiats spéciaux dans la végétation.

SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE CHROMIQUE HYDRATÉ ET SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS NOUVELLES DE L'ACIDE CHROMIQUE ANHYDRE;

PAR M. H. MOISSAN,
Professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

PURIFICATION DE L'ACIDE CHROMIQUE CONTENANT DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide chromique cristallisé que l'on trouve dans le commerce est préparé, le plus souvent, en décomposant le bichromate de potasse par l'acide sulfurique. Le produit que l'on obtient dans ces conditions est loin d'être pur. Il renferme une notable quantité d'acide sulfurique. Quelques échantillons commerciaux ainsi préparés nous ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Acide chromique...	84,87	67,02	85,44	80,35
Acide sulfurique....	10,97	24,52	8,60	12,54

On peut purifier cet acide chromique par un procédé rapide, qui nous a permis bien souvent d'obtenir, en quelques instants, une centaine de grammes d'acide chromique à peu près pur.

L'acide chromique est placé dans une capsule de platine et porté lentement à une température voisine de son point

de fusion, 170°. Il est facile de le maintenir liquide à cette température; mais, pour peu que cette dernière s'élève d'une trentaine de degrés, la décomposition se produit avec violence; il se dégage de l'oxygène et il reste de l'oxyde de chrome. Il est donc important de chauffer avec beaucoup de précaution.

Dans ces conditions, l'eau se dégage d'abord, puis la masse fond, et, comme l'acide chromique fondu est plus dense que l'acide sulfurique, ce dernier surnage, mouille le platine et s'attache aux bords de la capsule. La plus grande partie de l'acide sulfurique se volatilise. On verse ensuite le tout sur de la porcelaine; l'acide sulfurique, beaucoup plus liquide, tombe le premier, ensuite vient l'acide chromique. La capsule est déplacée au fur et à mesure que coule l'acide; la solidification se fait très vite et l'on obtient ainsi des baguettes rouges d'acide chromique. Elles sont concassées rapidement, et l'on choisit les morceaux que l'acide sulfurique n'a pas touchés pour les enfermer dans des flacons secs.

Lorsque l'acide chromique est fondu, on peut encore le couler dans des tubes de verre et obtenir ainsi des cylindres allongés. Ces crayons d'acide chromique se présentent sous une forme commode pour les cautérisations; mais l'énergie avec laquelle ils attirent l'humidité ne permet pas de les conserver.

L'acide chromique, ainsi purifié, ne renferme plus qu'une très petite quantité d'acide sulfurique. Il est d'une belle couleur rouge, présente une cassure cristalline, est très hygroscopique et se dissout entièrement dans l'eau. Le dosage du chrome dans ce composé conduit à la formule CrO^3.

ACIDE CHROMIQUE HYDRATÉ, CrO^3HO.

Pour obtenir des cristaux d'acide chromique hydraté, on met un excès d'acide chromique anhydre, préparé par le procédé que nous avons indiqué plus haut, en présence d'une petite quantité d'eau; le mélange s'échauffe légèrement, un thermomètre placé dans le liquide indique une élévation de température d'environ 10°. La solution est maintenue quelques heures à 90°; on agite de temps en temps, puis on décante dans un flacon et l'on refroidit le liquide à la température de la glace fondante.

Il se dépose alors sur les parois du flacon de petits cristaux de couleur rouge, qui sont séparés des eaux-mères et mis à sécher dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Chauffés dans un tube fermé, ces cristaux fondent facilement, laissent dégager de l'eau et reproduisent alors l'acide chromique anhydre. Abandonnés à l'air, ils attirent l'humidité et tombent rapidement en déliquescence.

Le dosage du chrome dans ce composé a été fait, en neutralisant exactement la solution, par la potasse à l'alcool, et en précipitant le chrome à l'état de chromate mercureux au moyen d'une solution de nitrate de mercure. Après calcination, on déduisait le chrome du sesquioyde obtenu. La quantité d'eau était déterminée par différence.

Deux échantillons d'acide chromique hydraté ont donné les chiffres suivants :

	I *a*.	II *a*.	III *b*.	IV *b*.
CrO^3....	84,25	84,56	84,33	84,50
HO.....	15,75	15,44	15,67	15,60

La formule CrO^3HO indiquerait

$$CrO^3 = 84,73, \quad HO = 15,27.$$

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE SEC SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX.

L'acide chromique anhydre fournit, en présence de l'acide chlorhydrique gazeux, une réaction assez curieuse. Aussitôt que l'acide chromique à la température ordinaire est en présence du gaz acide chlorhydrique, ce dernier est absorbé et il se produit d'abondantes fumées rouges, se condensant en un liquide bouillant à 108°, qui est l'acide chlorochromique CrO^2Cl ou dichlorhydrine chromique. La réaction se fait à froid. Une légère chaleur en augmente rapidement l'intensité, et des gouttelettes d'oxychlorure ruissellent abondamment sur les parois du tube dans lequel se fait l'expérience.

$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO.$$

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une portion de l'acide chlorochromique, et l'on trouve à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse, entièrement soluble dans l'eau, qui a déjà été signalée par Dumas dans ses recherches sur l'oxychlorure de chrome et qui n'a pas été analysée.

Cette matière visqueuse, de couleur foncée, peut encore s'obtenir en chauffant, en tube scellé à 100°, une petite quantité d'eau en présence d'un excès d'acide chlorochromique.

Les chromates alcalins, les chromates de baryte, de plomb et d'argent, maintenus dans l'acide chlorhydrique gazeux, produisent un dégagement d'acide chlorochromique. Cette réaction est donc générale et permet de caractériser l'acide chromique libre ou combiné.

Nous devons faire remarquer que cette action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide chromique est justement celle qui se produit dans la préparation classique de l'acide chlorochromique. Vient-on à mettre, en présence d'acide sulfurique, un mélange de chlorure de sodium et de bichromate de potasse, il se formera de l'acide chromique et de l'acide chlorhydrique. En réagissant l'un sur l'autre, ces deux composés donneront de l'acide chlorochromique et de l'eau. Pour augmenter le rendement en oxychlorure, on devra donc tendre à éliminer l'eau formée. C'est dans cette vue que Berzélius conseillait d'employer l'acide sulfurique de Nordhausen.

M. Étard [*Sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 218)] a démontré, d'un autre côté, que l'acide chlorochromique distillé sur l'acide sulfurique fumant se transforme rapidement en chlore, acide chromique et sulfate de chrome. Dans les deux cas, il y a donc perte d'acide chlorochromique, soit par l'eau lorsqu'on emploie l'acide sulfurique monohydraté, soit par l'acide sulfurique anhydre lorsqu'on se sert d'acide de Nordhausen. Cela explique pourquoi, dans cette réaction, on ne transforme pas d'une façon complète le chrome de l'acide chromique en oxychlorure.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique gazeux, dans les mêmes conditions, ne fournissent pas de composé chromé.

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE ANHYDRE SUR QUELQUES CORPS SIMPLES.

Oxygène et ozone. — L'oxygène sec ou humide n'a pas d'action sur l'acide chromique. Il en est de même de l'ozone. On a maintenu pendant six heures de l'acide chro-

mique dans un courant d'oxygène sec, ozonisé, sans aucun résultat.

Soufre. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique et de soufre en excès, la combinaison se fait avec une lumière très vive. On peut la réaliser dans un tube à essai ou dans un petit ballon ; c'est une très belle expérience de cours. Il se forme des produits oxygénés du soufre et il reste du sulfure de chrome.

Chlore. — Le chlore, absolument sec, n'attaque pas l'acide chromique anhydre. Si le chlore n'est pas bien purifié, il peut entraîner des vapeurs d'acide chlorhydrique, et, dans ce cas, l'acide chromique fournit l'oxychlorure CrO^2Cl. Il en est de même si l'on fait agir, à 150°, un mélange de chlore et d'une petite quantité de vapeur d'eau ; cette dernière fournit de l'acide chlorhydrique et l'acide chromique est attaqué.

Phosphore. — Aussitôt que le phosphore et l'acide chromique, maintenu par la chaleur à l'état liquide, se trouvent en présence, la réaction se produit avec explosion et incandescence.

Arsenic. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique sec et d'arsenic, la combinaison se produit avec une vive lumière. Il reste de l'arséniure de chrome, et il se forme des composés oxygénés de l'arsenic. En même temps, une partie de ce dernier corps est volatilisée et vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

Métaux. — L'acide chromique fondu et maintenu à une température voisine de 200° attaque avec violence les métaux facilement oxydables. Avec le sodium, par exemple, il se produit une explosion accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il reste, après la réac-

tion, un mélange de chromate de potasse et de sesquioxyde de chrome.

Le fer porphyrisé ou réduit par l'hydrogène, mélangé d'acide chromique et légèrement chauffé, dégage une telle quantité de chaleur, que la masse devient incandescente et que le tube à essai dans lequel se fait l'expérience est complètement déformé.

Le zinc et le cuivre sont oxydés moins vivement.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME V (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME V (6e SÉRIE).

10569 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

